

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2725870号

(45) 発行日 平成10年(1998) 3月11日

(24) 登録日 平成9年(1997) 12月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/04			C 0 8 L 67/04	
C 0 8 G 63/08			C 0 8 G 63/08	
C 0 8 K 5/15			C 0 8 K 5/15	
C 0 8 L 23/02			C 0 8 L 23/02	
25/04			25/04	

請求項の数40(全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平1-509669	(73) 特許権者	999999999 バイオバック テクノロジー, リミテッ ド アメリカ合衆国 80403 コロラド州, ゴールデン, マッキンタイア ストリー ト 4545
(86) (22) 出願日	平成1年(1989) 8月4日	(72) 発明者	シンクレアー, リチャード, ジー. アメリカ合衆国43220 オハイオ州, コ ロムブス, ケンウェイ コート 985
(65) 公表番号	特表平4-504731	(72) 発明者	プレストン, ジョセフ, アール. アメリカ合衆国43066 オハイオ州ラン ドアー, エヌ. ステイト ルート 257, 4093
(43) 公表日	平成4年(1992) 8月20日	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(86) 国際出願番号	P C T / U S 8 9 / 0 3 3 8 0	審査官	佐藤 健史
(87) 国際公開番号	W O 9 0 / 0 1 5 2 1		
(87) 国際公開日	平成2年(1990) 2月22日		
(31) 優先権主張番号	2 2 9 , 8 9 6		
(32) 優先日	1988年8月8日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	2 2 9 , 9 3 9		
(32) 優先日	1988年8月8日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	2 2 9 , 8 9 4		
(32) 優先日	1988年8月8日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

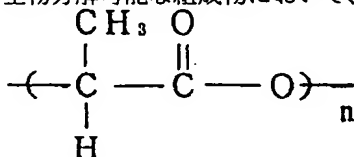
(54) 【発明の名称】 分解可能なラクチド熱可塑性プラスチック

1

2

(57) 【特許請求の範囲】

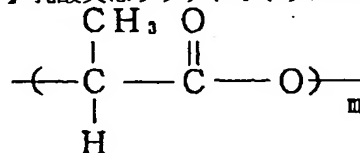
【請求項1】 熱可塑性重合体組成物の代替物として有用な自然的に生物分解可能な組成物において、式：



の重合体からなり、ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤で可塑化されており、式中、nは繰返し単位の数であり、nは整数で、 $150 \leq n \leq 20,000$ であり、未延伸状態で300~20,000psiの抗張力、50~1,000%の破断までの伸び、及び20,000~250,000psiの接線モジュラスを有する組成物。

【請求項2】 重合体が、L-ラクチド、D-ラクチド、メソD,L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択されたラクチドの単量体から誘導されている請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 乳酸又はラクチドのオリゴマーが、式：



(式中、mは整数で、 $2 \leq m \leq 75$ である)を有する請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 D-ラクチド、L-ラクチド、メソD,L-ラクチド、ラセミ体D,L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる単量体の群から選択された付加的可塑剤を、

組成物中に分散させて更に含み、前記分散した単量体の少なくとも一部分が重合体を製造するのに用いられたものとは立体化学的に異なっている請求項1に記載の組成物。

【請求項5】重合体の重合中に生じないオリゴマーを、組成物中に分散して更に含む請求項1に記載の組成物。

【請求項6】ポリ乳酸からなる自然的に生物分解可能な組成物を製造する方法において、

- a.ラクチド単量体及び触媒を調製し、
  - b.工程(a)の単量体の重合による重合体の形成を、重合完了前に重合反応を停止させるのに充分な低温において行い、
  - c.工程(b)における単量体の水準を検査して残留する単量体の量を決定し、そして
  - d.反応完了前に、工程(b)の重合を工程(c)で決定された単量体の量で停止させ、形成された重合体が20,000~250,000psiの接線モジュラスを有するように、予め定められた量の未反応単量体を重合体中に一緒に取り込ませる、
- ことからなる生物分解可能な組成物の製造方法。

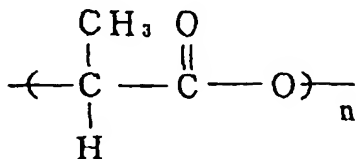
【請求項7】e.L-ラクチド、D-ラクチド、メソD,L-ラクチド、乳酸、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から更に選択された付加的可塑剤を組成物中に配合する、ことを更に含む請求項6に記載の方法。

【請求項8】付加的可塑剤が、請求項6の工程(a)に記載のラクチド単量体とは立体化学的に異なるように選択される請求項7に記載の方法。

【請求項9】ポリ乳酸からなる生物分解可能な組成物を製造する方法において、

- a.ラクチド単量体及び触媒を調製し、
  - b.工程(a)の溶液の単量体を重合して重合体を形成し、そして
  - c.重合体が20,000~250,000psiの接線モジュラスを示すように、工程(b)の重合体へ、D-ラクチド、L-ラクチド、D,L-ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤を配合する、
- ことからなる生物分解可能な組成物の製造方法。

【請求項10】ポリスチレンの代替物として有用な自然的に生物分解可能な組成物において、



(式中、nは75~10,000の整数であり、α炭素はL-及びD-形態の混合物であり、D-又はL-単位のいずれかが多量になっている)

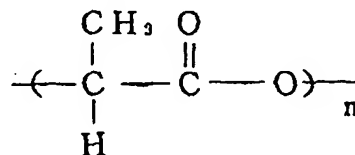
のポリ乳酸単位からなり、然も、前記重合体が85~95重量部のL-ラクチド又はD-ラクチド及び15~5重量部のD,L-ラクチドから製造され、未配向重合体は少なくとも5000psiの抗張力、少なくとも200,000psiの接線モジュラスを有し、0.1~5重量%の可塑剤が分散されている、生物分解可能な組成物。

【請求項11】D-ラクチド、L-ラクチド、メソD,L-ラクチド、ラセミ体D,L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択された単量体を、組成物中に分散して更に含み、前記分散した単量体の少なくとも一部分が重合体を製造するのに用いられた単量体とは立体化学的に異なっている請求項10に記載の組成物。

【請求項12】重合体の重合中に得られたものとは立体化学的に異なったオリゴマーを更に含む請求項10に記載の組成物。

【請求項13】ポリスチレンの代替物として有用な自然的に生物分解可能な組成物において、

a.式：



(式中、nは75~10,000の整数であり、α炭素はL-及びD-形態の混合物であり、D-又はL-単位のいずれかが多量になっている)

のポリ乳酸単位を有する第一重合体、と

b.D-ラクチド又はL-ラクチドのラクチド単独重合体、

との物理的混合物である混合物からなり、然も、未配向組成物が少なくとも5000psiの抗張力、少なくとも200,000psiの接線モジュラスを有し、可塑剤が分散されている、生物分解可能な組成物。

【請求項14】0.1~5重量%の分散した可塑剤を更に含む請求項13に記載の組成物。

【請求項15】重合した乳酸が98~75重量%の量で存在し、ラクチド単独重合体が2~25重量%の量で存在する請求項13に記載の組成物。

【請求項16】D-ラクチド、L-ラクチド、メソD,L-ラクチド、ラセミ体D,L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる単量体の群から選択された可塑剤を更に含み、前記分散した単量体の少なくとも一部分が第一重合体及び単独重合体を製造するのに用いられたものとは立体化学的に異なっている請求項13に記載の組成物。

【請求項17】請求項10に記載の組成物を製造する方法において、

- a.L-ラクチド又はD-ラクチド単量体及びD,L-ラクチド単量体を触媒と混合し、加熱し、そして溶融し、然も、前記L-ラクチド単量体又はD-ラクチドが85~95重量部で、D,L-ラクチド単量体が15~5重量部であ

り、

b.工程(a)の溶液を重合し、そして

c.工程(b)の重合体を、D-ラクチド又はL-ラクチド共重合体を混合することにより添加することによって処理してその性質を改良する、ことからなる製造方法。

【請求項18】処理が、核生成剤、及びD-ラクチド又はL-ラクチド重合体を混合することにより添加することを含む請求項17に記載の方法。

【請求項19】処理が更に、

a.工程(b)の重合を鎖移動剤を添加することにより制御して、そして

b.核生成剤、及びD-ラクチド又はL-ラクチド単独重合体を混合することにより添加する、ことを含む請求項17に記載の方法。

【請求項20】D-ラクチド、L-ラクチド、メソD,L-ラクチド、乳酸、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された付加的可塑剤を組成物へ添加することにより処理する工程を更に含む請求項17に記載の方法。

【請求項21】D-ラクチド又はL-ラクチド共重合体中の少なくとも一つの単量体単位が、請求項17の工程(a)に記載のD-ラクチド又はL-ラクチド単量体と立体化学的に異なるよう選択される請求項17に記載の方法。

【請求項22】a.ポリ乳酸、と

b.エチレンテレフタレート、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、及びそれらの物理的混合物の重合体又は共重合体からなる群から選択された重合体、との物理的混合物である混合物からなる自然的に分解可能な組成物。

【請求項23】ポリ乳酸対選択された重合体の重量%比が99:1から1:99の比率である請求項22に記載の組成物。

【請求項24】a.ポリ乳酸を与え、

b.エチレンテレフタレートに重合体、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、及びそれらの物理的混合物の重合体又は共重合体からなる群からの重合体を選択し、そして

c.工程a及びbの重合体を混合する、ことからなる製造方法。

【請求項25】D-ラクチド、L-ラクチド、メソD,L-ラクチド、乳酸、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤を更に含む請求項22に記載の組成物。

【請求項26】自然的に分解可能な組成物の製造方法において、

a.D-ラクチド、L-ラクチド、メソD,L-ラクチド、ラ

セミ体D,L-ラクチド及びそれらの混合物からなる群から選択されたラクチド単量体を与え、

b.エチレンテレフタレートの重合体、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、及びそれらの物理的混合物の重合体又は共重合体からなる群からの重合体を選択し、

c.(a)で選択されたラクチドと、(b)で選択された重合体とを混合し、前記ラクチドを溶解するのに適合し且つ前記重合体を少なくとも部分的に溶解するのに適合した条件で加熱し、そして

d.工程(c)の混合物中のラクチドを重合してポリラクチドと重合体との混合物を得る、ことからなる製造方法。

【請求項27】e.混合物を形の崩れない構造体へ成形する、

工程を更に含む請求項26に記載の方法。

【請求項28】残留する単量体の量を検出し、工程(d)の重合を制御して残留単量体を含む混合物を得ることを更に含む請求項26に記載の方法。

【請求項29】e.ラクチド単量体、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、乳酸、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤を、重合後の混合物へ添加することを更に含む請求項26に記載の方法。

【請求項30】a.ポリ乳酸と、

b.前記ポリ乳酸に改良された衝撃抵抗を与える混合物相溶性重合体、との物理的混合物である混合物からなる自然的に分解可能な組成物。

【請求項31】ポリ乳酸が組成物の50~99重量%を占める請求項30に記載の組成物。

【請求項32】混合物相溶性重合体がセグメント化ポリエステルである請求項30に記載の組成物。

【請求項33】混合物相溶性重合体が、ポリブチレンテレフタレートの硬質結晶質セグメントと、ポリエーテルグリコールの軟質長鎖セグメントとのブロック共重合体である請求項32に記載の組成物。

【請求項34】a.ポリ乳酸を与え、

b.衝撃抵抗を増大する混合物相溶性重合体を選択し、そして

c.工程(a)及び(b)の重合体を混合する、ことからなる請求項30に記載の組成物を製造する方法。

【請求項35】セグメント化ポリエステルが選択される請求項34に記載の方法。

【請求項36】ポリブチレンテレフタレートの硬質結晶質セグメントと、ポリエーテルグリコールの軟質長鎖セグメントとのブロック共重合体、又は天然ゴム及びスチレン・ブタジエン共重合体を選択される請求項34に記載の方法。

【請求項37】a. D-ラクチド、L-ラクチド、D,L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択された一種以上種のラクチドと、組成物に改良された衝撃抵抗を与える混合物相溶性重合体とを混合し、

b. 工程(a)のラクチド(単数又は複数)中の混合物相溶性重合体を加熱して溶解し、溶液を形成し、そして  
c. 前記溶液中のラクチド(単数又は複数)を重合する、ことからなる請求項30に記載の組成物の製造方法。

【請求項38】組成物を溶融製造により有用な形態へ製造する工程を更に含む請求項37に記載の方法。

【請求項39】セグメント化ポリエステルからなる混合物相溶性重合体を選択することを更に含む請求項37に記載の方法。

【請求項40】ポリブチレン テレフタレート、の硬質結晶質セグメントと、ポリエーテルグリコールの軟質長鎖セグメントとのブロック共重合体、及び天然ゴム及びスチレン・ブタジエン共重合体又はそれらの混合物からなる群からの混合物相溶性重合体を選択することを更に含む請求項37に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

本出願は、次の八つの米国特許出願から導かれたものであり、それらの優先権を主張するものである: 1988年8月に出願された「生物分解可能な(biodegradable)包装用ラクチド熱可塑性プラスチック(thermoplastics)」と題する米国特許出願Serial No. 07/229,896; 1988年8月に出願された「結晶ポリスチレンの生物分解可能な代替物」と題する米国特許出願Serial No. 07/229,939; 1988年8月に出願された「ポリ乳酸混合物」と題する米国特許出願Serial No. 07/229,894; 1989年3月1日に出願された「分解可能な衝撃性変性ポリラクチド」と題する米国特許出願Serial No. 07/317,391; 1989年7月31日に出願された「生物分解可能な可撓性包装用ラクチド熱可塑性樹脂」と題する代理人書類番号PF 2767-1; 1989年7月31日に出願された「結晶ポリスチレンの生物分解可能な代替物」と題する代理人書類番号PF 2771-1; 1989年7月31日に出願された「ポリ乳酸の混合物」と題する代理人書類番号PF 2772-1; 及び1989年7月31日に出願された「分解可能な衝撃性変性ポリラクチド」と題する代理人書類番号PF 2781-1。上記出願は全てバテル・メモリアル・インスティテュート(Battelle Memorial Institute)に譲渡されている。

#### 技術分野

第一の態様として、本発明は、非分解性プラスチック(例えば、ポリエチレン)が従来使われてきた包装用途に適したL-ラクチド、D-ラクチド、D,L-ラクチド及びそれらの混合物からなる可塑性重合体に関する。第一の態様は、更に可撓性フィルム及び他の包装用物品を製造する方法及びその独特な製品に関する。本発明は、通常のプラスチックの特性を有し、然も、生物分解可能な製品を製造するのに利用される。

第二の態様として、本発明は、配向可能なポリスチレン即ちOPSとして時々知られている結晶ポリスチレンの代替物即ちその代わりになるものである材料及びその製造方法を開示する。この材料はOPSの代替物であるが、約1年の期間で環境中で生物によって分解されるポリエステルからなる。この材料はD-乳酸又はL-乳酸、及びD,L-乳酸から製造された重合乳酸からなるポリエステルである。二つの重合単量体単位の比率、工程処理、及び或る場合には或る助剤によって、OPS代替物に要求される条件に必要な正確な物理的性質が決定される。例えば、L-乳酸/D,L-乳酸が約90/10の比率では、重合乳酸(PLA)は無色透明で非常に堅く環境条件によく作用される熱可塑性プラスチックである。包装用プラスチックとしての目的に用いると、PLAは、環境中に放置しておくとうまく生物分解し、環境的に無害の生成物になる。この無害な消滅は、プラスチックによる環境汚染の大きくなりつつある問題を少なくするのに役立つことができる。

第三の態様として、本発明は、従来の熱可塑性プラスチックとポリ乳酸とを混合することに関する。これによって新規で自然的に(environmentally)分解される熱可塑性プラスチックが与えられる。自然的に分解可能な熱可塑性プラスチックは広範な用途で有用である。

第三の態様は、更に可撓性フィルム及び他の包装用物品の製造方法、及びその独特な生成物にも関する。本発明は、有用なプラスチックの特性を有し、然も、自然的に分解可能な製品を製造するのに利用される。

本発明の第四の態様は、ポリラクチドと、相容性のあるエラストマーとを混合することに関する。これによって、衝撃性変性ポリスチレンが用いられる用途を含めた広範な用途に有用な耐衝撃性変性ポリラクチドが与えられる。

第四の態様は、更に包装用物品の製造方法及びその独特な製品に関する。本発明は、有用な耐衝撃性プラスチックの特性を有し、然も、自然的に分解可能な製品を製造するのに利用される。

#### 背景技術

膨大な量の廃棄プラスチック包装用材料に対する解決法として自然的に生物分解可能な包装用熱可塑性プラスチックが要求されている。1987年の米国でのプラスチック販売量は $53.7 \times 10^9$  lbであり、その内の $12.7 \times 10^9$  lbが包装用プラスチックとして報告されている。このプラスチックのかなりの量が捨てられ、風景を壊し、海洋生命への脅威となるプラスチック汚染になっている。死亡推定値は、1年間海鳥 $1 \sim 2 \times 10^6$ 及び海洋哺乳動物100,000程の大きな範囲になる。

包装用プラスチック廃棄に伴われる更に別な問題は、埋立て地用の場所が次第に少なくなっていることである。殆どの主要都市は1990年代の初期までに固体廃棄物を捨てるのに利用できる埋立て地を使用し尽くすであ

ろうと推定されている。プラスチックは固体廃棄物の約3重量%及びその体積の約6体積%を占める。

慣用的プラスチックの一つの他の欠点は、それらが最終的には石油から誘導され、そのことがプラスチックを外国原油の輸入と言う不安定性に依存したものにしていることである。一層良好な供給原料は、再生可能な国内資源から誘導されたものであろう。

しかし、包装用プラスチックを使用する大きな理由が存在する。それらは、製造し易く特定の製品単位を満たすことができる魅力的な包装の形で人目を引く美的品質を与える。包装は清潔性、保存安定性、及び内容物を調べる事ができる透明性の如き希望の品質を維持する。これらの包装はそれらの製造コストが低く、化学的に安定なことで知られている。しかし、この安定性はプラスチックの寿命を長くすることになり、その結果その使用期間が終わった時廃棄された包装物は計算できない位長い期間環境中に存在し続ける。

乳酸の重合体及び共重合体は、生物適合性 (biocompatible) で生物による分解可能な熱可塑性物であるため、独特な材料としてかなり前から知られている。これらの重合体は、数力月から1年の期間に亘って加水分解により動物生体中で100%真に生物分解可能な、環境条件によく作用される熱可塑性プラスチックである。湿潤環境中では、それらは数週間後に劣化を見せ始め、土壌又は海水中に放置しておく約1年間で消失する。分解生成物は乳酸、二酸化炭素及び水であり、それらは全て無害である。

実際的には、乳酸は、その環式二量体、ラクチドへ転化し、それは重合のための単量体になる。乳酸は、穀物澱粉又はコーンシロップの如き安価な供給原料から入手でき、或はエチレンの如き石油化学原料から入手することが可能である。ラクチド単量体は、プラスチック製造業者によく知られた一般的方法である触媒による熔融重合により樹脂へ簡単に転化される。中間単量体から重合を行うことにより樹脂組成を自由に变化させることができる。分子量は容易に調節することができる。特定の性質を生ずるように組成を変えることができる。

グリコリド、ラクチド、及びラクトンの如き種々の環式エステルの単独重合体及び共重合体は多くの特許及び科学的刊行物に記載されている。初期の特許には乳酸、ラクチド、又はそれらの両方を重合する方法が開示されているが、良好な物理的特性を有する高分子量重合体は得られておらず、重合体生成物は屢々粘着性材料であり、良好な物理的性質は持たない。例えば、米国特許第1,995,970号；第2,362,511号；及び第2,683,136号明細書参照。ラウエ (Lowe) による米国特許第2,668,162号明細書は、初めて純粋グリコリド及びラクチドを用いてラクチドの高分子量重合体及び共重合体を得ることを教示している。ラクチドは乳酸のジラクトンであり、乳酸の内部エステルである。ラクチドが形成された時、副生

成物の水を除去し、次にラクチドを開環して高分子量の線状ポリエステルへ重合することができ、面倒な縮合法を用いる必要はない。ラクチドとグリコリドの共重合は、単独重合体に比較して熱可塑性プラスチックに改良された加工性及び靱性を与える。優れた物理的性質を持つ重合体及び共重合体は、中間体ラクチドを用いてPLAを形成することにより得られている。ラウエの特許に記載されているラクチドとグリコリドとの共重合体は、強く、透明で、冷間引張り及び延伸可能であり、210℃で形の崩れないフィルムに形成することができる。

その特許及び他の文献の同様な記載は、時々吸収性と呼ばれる生物適合性で生物分解可能な繊維及び補綴用品に作ることができる非常に強く結晶質で配向した堅い重合体を生ずるように、ラクチドを重合及び共重合する方法を開発している。それら重合体は加水分解により徐々に消失する。例えば、米国特許第2,703,316号；第2,758,987号；第3,297,033号；第3,463,158号；第3,531,561号；第3,620,218号；第3,636,956号；第3,736,646号；第3,797,499号；第3,839,297号；第3,982,543号；第4,243,775号；第4,438,253号；第4,496,446号；欧州特許出願0146398、国際出願W086/00533、及びドイツ特許公開2,118,127参照。

これらの重合体を生体臨床医学用ファスナー、ねじ、釘、ピン、骨板のための堅い外科用材料として使用することを教えた他の特許がある。例えば、米国特許第3,739,773号；第4,060,089号；及び第4,279,249号参照。

ラクチド及び(又は)グリコリドの重合体及び共重合体と、生物活性化物質との混合物を用いた放出制御用品が開示されている。例えば、米国特許第3,773,919号；第3,887,699号；第4,273,920号；第4,419,340号；第4,471,077号；第4,578,384号；第4,728,721号；R.G.シンクレア (Sinclair)、Environmental Science & Technology, 7 (10), 955 (1973)；R.G.シンクレア、1978年第5回生物活性材料放出制御に関する国際会議予稿集 (Proceedings, 5th International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials) 5.12&8.2 (アンロンプレス大学) 参照。ラクチド重合体及び共重合体のこれらの用途では、研磨可能な丈夫でガラス状の材料を必要とし、熱可塑性包装用材料としての明確な用途のための物理的性質は開示していない。

従来の文献には、明白な包装用途にラクチド共重合体を用いることについて幾らか言及されている。例えば、ラウエによる上記特許には、ラクチドとグリコリドとの共重合体からなる透明で形の崩れないフィルムが言及されている。米国特許第2,703,316号明細書には、靱性を持ち配向可能なフィルム形成体としてラクチド重合体が記載されている。靱性を持ち、可撓性で強く、脆いか又は可撓性の「包装用紙」が開示されている。しかし、可撓性を得るためには、ポリラクチドは揮発性溶媒で湿潤させなければならない、さもないと堅くて脆い重合体を得

られている。ラクチド単量体は120℃より高い融点を有するものとして特定化されている。L-ラクチド単量体は95℃で溶融し、D,L-ラクチドは128℃で溶融する。これは、柔軟性を得るためにラクチド重合体を特別に変性することを教えた従来技術の例の一つである。例えば、米国特許第3,021,309号明細書には、ラクチドを $\delta$ -バレロラクトン及びカプロラクトンと共重合し、ラクチド重合体を変性し、靱性で白色の結晶固体を得ている。ラクチド組成物を用いず、カプロラクトンと2,4-ジメチル-4-メトキシメチル-5-ヒドロキシペンタン酸との共重合体だけを用いた軟質で固体の共重合体組成物が言及されている。米国特許第3,284,417号明細書は、エラストマー及び発泡体を製造するための中間体及び可塑剤として有用なポリエステルの製造に関する。この特許はラクチドを排除し、希望の中間体を得るための $\epsilon$ -カプロラクトンの如き7~9員環ラクトンを基にした組成物を用いている。抗張力、モジュラス、或は伸び%のデータは与えられていない。米国特許第3,297,033号明細書は、縫合糸に適した繊維へ配向することができる不透明材料を製造するのに、グリコリド及びグリコリド・ラクチド共重合体を使用することを教示している。そこには「可塑剤は結晶性を阻害するが、スポンジ及びフィルムには有用である」と述べられている。これらの記載から、ラクチド重合体及び共重合体は可塑化されていないと堅いことは明らかである。このことは米国特許第3,736,646号明細書についても当て嵌まり、ラクチド・グリコリド共重合体は塩化メチレン、キシレン又はトルエンの如き溶媒を使用することにより軟化されている。米国特許第3,797,499号明細書では、吸収性縫合糸のための延伸繊維で一層大きな可撓性を持つものとしてL-ラクチドとD,L-ラクチドの共重合体が引用されている。これらの繊維は約20%の伸び%と共に50,000psiより大きな強度を有する。モジュラスは約 $1 \times 10^6$  psiである。これらは、縫合糸としてのそれら用途を反映して、最も可撓性の包装用組成物と比較して依然として極めて堅い組成物である。米国特許第3,844,987号明細書には、セルロース性材料、大豆粉末、米穀、醸造酵母の如き天然に産する生物分解性生成物と、生物分解性重合体との混合物及びグラフトを、種子の発芽及び成長育苗のための媒体を入れる容器の如き製造物品のために使用することが記載されている。これらの製造物品は包装用途には適さない。

米国特許第4,620,999号明細書には、3-ヒドロキシブチレートの重合体と、3-ヒドロキシブチレート/3-ヒドロキシバレレート共重合体とからなる生物分解性使い捨て袋組成物が記載されている。比較として乳酸は2-ヒドロキシプロピオン酸である。米国特許第3,982,543号明細書は、可撓性を得るためにラクチド共重合体と共に可塑剤として揮発性溶媒を用いることを教示している。米国特許第4,045,418号及び第4,057,537号明細書

は、可撓性を得るためにはL-ラクチド又はD,L-ラクチドであるラクチドとカプロラクトンとの共重合を利用している。米国特許第4,052,988号明細書は、吸収性縫合糸のための結び目結合及び結び目安全性を改良するためにポリ(p-ジオキサノン)を使用することを教示している。米国特許第4,387,769号及び第4,526,695号明細書には、変形することはできるが上昇させた温度でのみ可能なラクチド及びグリコリド重合体及び共重合体を使用することが記載されている。欧州特許出願0108933は縫合糸材料として教示されている三ブロック共重合体を得るために、グリコリド共重合体をポリエチレングリコールで変性することを用いている。前に述べた如く、発散性揮発性溶媒、又は他のモノマー材料である可塑剤によってのみラクチド重合体の可撓性が得られるという強い合意が存在する。

L-ラクチドとD,L-ラクチドの共重合体は従来から知られているが、引用文献は可撓性が固有の物理的性質ではないことを認めている。米国特許第2,758,987号明細書には、透明で強い配向可能なフィルムへ溶融プレスすることができるものとしてL-又はD,L-ラクチドの単独重合体が記載されている。ポリ-L-ラクチドの性質は次のように与えられている：抗張力、29,000psi；伸び%、23%；引張りモジュラス、710,000psi。ポリ-D,L-ラクチドの性質は次の通りである：抗張力26,000psi；伸び%、48%；及び引張りモジュラス、260,000psi。L-とD,L-ラクチドの共重合体、即ちL-とD,L-乳酸の共重合体は重要で50/50混合物についてのみ記載されている。粘着点(tack point)特性だけが与えられている(実施例3)。大きな強度を出させるためには一つの対掌(光学活性、例えばL-ラクチド)単量体物質が好ましいと主張されている。 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸のビード重合を開示している米国特許第2,951,828号明細書には、L-ラクチド及びD,L-ラクチドの単独重合体の外に75/25、50/50、及び25/75の重量比のL-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体が例示されている。共重合体は110~135℃の軟化点を有する。ビード直径及び110~135℃の範囲の軟化点に関する物理的性質を除くと、堅さ及び可撓性に関する他の物理的性質のデータは与えられていない。米国特許第3,636,956号及び第3,797,499号明細書には、95/5、92.5/7.5、90/10、及び85/15重量比のL-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体が引用されている。それらは延伸繊維からのフィラメントとして評価されており、50,000psiを越える抗張力、約 $1 \times 10^6$ のモジュラス、及び約20%の伸び%を有する。可撓性を与えるために、上記米国特許第3,636,956号明細書の場合と同じ可塑剤が用いられている。ドイツ特許公開2,118,127には、90/10、L-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体として純白の明らかに結晶質の重合体が言及されている。この重合体についての物理的性質は与えられていない。その特許は外科用素材としての使用を教示してい



る。

米国特許第3,297,033号；第3,463,158号；第3,531,561号；第3,636,956号；第3,736,646号；第3,739,773号；及び第3,797,499号明細書は、全て繊維及び縫合糸材料に適した強い結晶質の配向可能な重合体であるラクチド重合体及び共重合体を開示している。これらの記載は、高度に結晶質の材料を用いることを教示しており、それらは延伸及びアニーリングにより配向され、典型的には、50,000psiより大きな抗張力及び1,000,000psiより大きな引張りモジュラスを得ている。種々の成形物品への形成性は言及されているが、配向されていない押出し物の物理的性質及び成形は言及されていない。例えば、米国特許第3,636,956号明細書には、90/10重量比のL-ラクチド/D,L-ラクチドの製造が教示されており、延伸配向繊維が言及されている。しかし、この記載では大きな結晶性及び延伸繊維強度のために純粋なL-ラクチド単量体を用いるのが好ましいとされている。

米国特許第3,797,499号明細書には、95/5重量比のL-ラクチド/D,L-ラクチドの共重合が教示されている（実施例5）が、その材料はフィラメントへ形成されている。第5欄1行で、シュナイダー（Schneider）は、本発明で与えられている範囲の向上した性質に反することを教示している。三酢酸グリセリル、安息香酸エチル及びフタル酸ジエチルの如き可塑剤が用いられている。

米国特許第3,736,646号；第3,773,919号；第3,887,699号；第4,273,920号；第4,471,077号；及び第4,578,384号明細書には、生物適合性で生物分解可能な持続性薬剤放出マトリックスとしてラクチド重合体及び共重合体を使用することが教示されている。この場合もフィルム押出し又は成形の如き通常の熱成形法による重合体の物理的性質は言及されていない。

特に興味のあるものとして、米国特許第4,719,246号明細書には、L-ラクチド、D-ラクチドの単独重合体、それらの重合体又は混合物；及びL-ラクチド又はD-ラクチドと少なくとも一種類の非ラクチドモノマーとの共重合体を混合することが教示されている。混合は、ポリ（L-ラクチド）及びトリ（D-ラクチド）の相互作用を及ぼすセグメントを有する組成物を生成させることを目的としている。

カナダ特許第808,731号明細書には、第II族の二価金属が構造体の一部分になっているL-とD,L-ラクチドの共重合体が言及されている。90/10、L-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体（実施例2）及びL-ラクチド単独重合体は「フィルム及び繊維に適している」として記述されている。90/10共重合体はスノーホワイト共重合体として記述されており、L-ラクチド単独重合体は透明フィルムへ成形することができる。（一層結晶質の重合体は不透明か又はスノーホワイト材料になるはずであり、それは単独重合体である）。その特許は「本発明の

新規なポリラクチドがラクテートの形で触媒の金属成分を含んでいると言うことは重要であると考えられる」と記述している。更に、「ポリラクチドは、慣用的熱可塑性樹脂製造方法により製造されるフィルム及び繊維の製造に利用できる」と記載されている。フィルムの強度及び可撓性については物理的性質のデータは与えられていない。

カナダ特許第863,673号明細書には、97/3、95/5、92.5/7.5、90/10、及び85/15のL-ラクチド/D,L-ラクチド比のL-ラクチドとD,L-ラクチドとの共重合体組成物が記載されている。これらは全て外科用の延伸フィラメントとして特徴を有する。抗張力は約100,000psiで高く、伸びは約20%であり、可塑剤は可撓性を達成すると言及されている。15重量%より少ないD,L-ラクチド組成物が特許請求されている。

カナダ特許第923,245号明細書には、L-ラクチドとD,L-ラクチドとの共重合体が記載されている（実施例15）。90/10共重合体はスノーホワイト色のポリラクチドであると記載されている。その特許の方法で製造されるポリラクチドは、慣用的熱可塑性樹脂製造方法で製造されるフィルム又は繊維の製造に用いることができると述べられている。

米国特許第4,719,246号明細書には、ポリ（S-ラクチド）及びポリ（R-ラクチド）、それらの混合物の重合体として言及されているポリL-とポリ（D-ラクチド）の単純な混合物、；及びL-ラクチド又はD-ラクチドと少なくとも一種類の非ラクチドモノマーとの共重合体を使用することが教示されている。実施例は全て物理的混合物である。ラセミ体化合物形成による「かみ合い（interlocking）」主幹の特別な性質（E.L.エリール（Eliel）「炭素化合物の立体化学」（Stereochemistry of Carbon Compounds）McGraw-Hill、1962、第45頁）。ラセミ体化合物はかみ合った鏡像体からなり、即ちD型とL型（即ちRとS）が互いに極性力により結合している。このことは、D対D（又はL対L）力がD対L力より小さいか又は大きいことによって結晶融点の低下又は上昇を惹き起こすことになる。その効果を増大するために重合体ラセミ体化合物に要求されている（また米国特許第4,719,246号第4欄48行に述べられている）ことは、単独重合体であるか、DとLの両方の鎖長が長いことである。これらの構造体の対称性又は規則性が大きいことにより、非常に規則的な極性力によりそれらを一緒に適合させるか又はかみ合わせるができる。なぜなら、それらは同じか又は鏡像体だからである。このことはかなりの結晶性をもたらす。ラセミ体化合物の分野は古典的化学にまで戻る長い歴史を持つ。

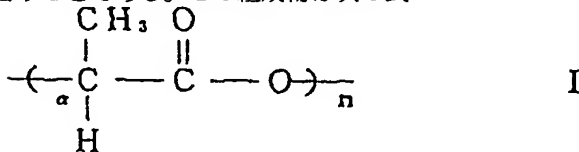
米国特許第4,661,530号明細書には、ポリ（L-乳酸）及び（又は）ポリ（D,L-乳酸）、及びセグメント化ポリエステルウレタン又はポリエーテルウレタンの混合物が記載されている。外科での復元で生物学的組織及

び器官の合成代替物として有用な生物分解性材料が形成されている。

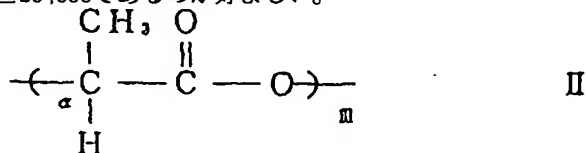
可塑剤としてラクチド単量体、乳酸、又は乳酸又はラクチドのオリゴマーを用いることによりラクチド重合体が可撓性で高度に展性な組成物にすることができることは従来技術のどこにも記載されていない。従来の組成物の中で、熱可塑性重合体工業の充分規定された包装需要に適しているものは一つもない。

一つの熱可塑性プラスチックと他のものとの性質を併合することは予測できないものであることは当業者によって認められるであろう。例えば、結晶性ポリスチレン又はOPSに関して、OPS級の製造及び最終用途の規格に合致するように何年にも互って開発されてきたポリスチレンの満足すべき性能についての厳しい条件が存在する。本発明の簡単な記述

本発明の一般的教示、及び第一の態様は、ラクチド単量体（単数又は複数）、乳酸、又はラクチド又は乳酸のオリゴマーで可塑化されたL-ラクチド、D-ラクチド、及びD,L-ラクチドの単独重合体、及びそれらの混合物の共重合体は、通常、自然的に分解しないプラスチックの性質（例えば、ポリエチレン等の性質）に似せることができる、よく環境条件に作用される（well behaved）熱可塑性プラスチックとしての用途を有するという言うことである。この組成物は次の式：



を有し、ラクチド、乳酸、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤でよく可塑化される。乳酸のオリゴマーは更に式II（式中、mは整数であり、 $2 \leq m < 75$ である）によって表されるのが好ましい。しかし、mは $2 \leq m \leq 10$ であるのが好ましい。可塑剤は重合体の2～60重量%の占めるのが好ましい。重合体はL-ラクチド、D-ラクチド、メソD,L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択されたラクチド単量体から誘導することができる。nは $150 \leq n \leq 20,000$ であるのが好ましい。



ラクチド単量体は重合体の5～40重量%の量で存在することができるが、ラクチドオリゴマー又は乳酸及びそのオリゴマーは2～60重量%の量で存在していてもよい。この組成物は、可撓性、透明性、及び靱性の如きポリエチレンの望ましい特性の多くを与える。

更に生物分解可能な組成物を製造するための方法が与

えられる。その方法は、一種類以上のラクチド単量体及び触媒を混合、加熱、及び溶融する工程；溶液の単量体を重合して、重合を完了する前にその重合反応を停止させるのに十分な低い温度で重合体を形成する工程；単量体の水準を検査する工程；及び重合を完了させる前に単量体の量を検査によって決定し、反応を停止させ、それによって未反応単量体を重合体中に一緒に取り込めるようにする工程；の諸工程を含む。

更にポリ乳酸の可塑化重合体を製造する方法が与えられ、その方法は、一種類以上のラクチド単量体及び触媒を混合、加熱、及び溶融し；溶液の単量体を重合して、反応を停止することなく重合体を形成し、そして可塑剤を重合体中へ配合することからなり、前記可塑剤はD-ラクチド、L-ラクチド、メソD,L-ラクチド、乳酸、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択される。

本発明の第二の態様は、自然的に生物分解される組成物を製造するための方法、及び式Iのポリ乳酸単位を有するポリスチレン代替物として有用な自然的に生物分解可能な組成物を含み、該式中、nは75～10,000の整数であり、 $\alpha$ 炭素はD-又はL-単位が優勢なL-及びD-形態物の混合物であり、前記重合体は85～95重量部のL-ラクチド又はD-ラクチド、及び15～5重量部のD,L-ラクチドから製造され、未配向重合体は少なくとも5000psiの抗張力、少なくとも200,000psiの接線モジュラス、0.1～5重量%の分散可塑剤を有する。

本発明の第三の態様は、自然的に分解可能な組成物を製造する方法を教示するものであり、その自然的に分解可能な組成物は、ポリ乳酸の物理的混合物；及びエチレンテレフタレート、スチレン、エチレン、プロピレン塩化ビニル、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、それらの物理的混合物の重合体又は共重合体からなる群から選択された一種類以上の重合体からなる。

第四の態様は自然的に分解可能な組成物を製造する方法を教示するものであり、ポリ乳酸の物理的混合物と、混合組成物に改良された衝撃抵抗を与える混合物相容性エラストマーとの混合物からなる自然的に分解可能な組成物が開示される。そのようなエラストマーは、例えば、ポリブチレンテレフタレートの硬質結晶質セグメントと、ポリエーテルグリコールの軟質鎖セグメントとのブロック共重合体であるセグメント化ポリエステルであるハイトレル（Hytrel）（商標名）でもよい。一つの例は、商標名ハイトレル4056（デュポン）セグメント化ポリエステルとして知られている。

図面の簡単な説明

第1図は、組成物中の可塑剤としてのラクチドの%と抗張力との間の関係を示すグラフである。

第2図は、組成物中の可塑剤としてのラクチドの%と弾性モジュラスとの間の関係を示すグラフである。



第3図は、組成物中の可塑剤としてのオリゴマーの%と抗張力との間の関係を示すグラフであり、曲線Aは90/10共重合体、曲線Bは92.5/7.5共重合体に対応するものである。

第4図は、組成物中の可塑剤としてのオリゴマーの%と弾性モジュラスとの間の関係を示すグラフであり、曲線Aは90/10共重合体、曲線Bは92.5/7.5共重合体に対応するものである。

第5図は、実施例5Bのアニールしてない90/10のL-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体の示差熱分析(DSC)のプロットを例示した図である。

第6図は、実施例5Bの材料の70℃で100分間維持した後のDSCを例示した図である。

第7図は、実施例5Bの材料の185°Fで一晩アニールした後のDSCを例示した図である。

第8図は、5%の乳酸カルシウムと混合された実施例5Bの材料のDSCを例示した図である。

第9図は、実施例8Bの場合のように製造されたラクチド重合体及びポリスチレンの剪断速度特性対熔融粘度を示した図である。

第10図は、実施例8Bの共重合体のDSCを例示した図である。

第11図は、実施例8B共重合体に添加されたL-ラクチド単独重合体についてのDSCを例示した図である。

第12図は、実施例8Bの共重合体とL-ラクチド単独重合体からなる実施例23の混合組成物についてのDSCを例示した図である。

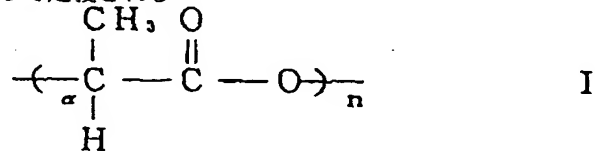
第13図は、5重量%のポリスチレンと混合した90/10のL-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体の示差熱分析(DSC)のプロットを例示した図である。

本発明の詳細な記述及び好ましい態様  
第一の一般的態様

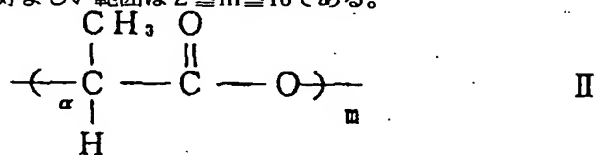
ここに記載される自然的に生物分解可能な組成物は、環境中に許容出来、適合できる材料へ完全に分解することができる。分解の中間生成物は、乳酸、及びラクチド又は乳酸の短鎖オリゴマーであり、それらは極めて多種類の生物によって容易に代謝される広く分布した天然に産する物質である。それらの自然の最終分解生成物は二酸化炭素と水である。少量の他の物質、充填剤或は増量剤を含むものの如きこれら組成物と同等の意図されたものも、適当に材料を選択することにより完全に自然的に分解することができる。ここでの組成物は環境的に許容出来る材料を与える。なぜなら、それらの物理的劣化及び分解は、それらによって置き換えられる慣用的非分解性プラスチックよりも遥かに迅速に且つ完全に行われるからである。更に、組成物の全て又は大部分がポリ乳酸及び(又は)乳酸から誘導されたラクチド又はオリゴマーなので、残留物は残らないか、又は一層ゆっくり分解する残留物のほんの僅かな部分しか残らないであろう。この残留物は本体生成物よりも大きな表面積を持ち、一

層速い分解速度を持つことが期待されるであろう。

本発明の一般的適用により、本発明の第一の一般的態様が与えられる。D-ラクチド、L-ラクチド、D,L-ラクチドの単独重合体、同様に、D-ラクチド、L-ラクチド、D,L-ラクチド、L-ラクチド、D,L-ラクチド、及びD-ラクチド、L-ラクチド、D,L-ラクチドの共重合体は全て、ラクチド単量体、乳酸、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物によって可塑化されると、本発明で有用な材料を生ずる。可塑剤は、重合が完了する前に反応を停止することにより生成させてもよい。ラクチド単量体(D-ラクチド、L-ラクチド、D,L-ラクチド、又はそれらの混合物)、乳酸、ラクチドのオリゴマー、乳酸のオリゴマー、及びそれらの混合物からなる任意的に付加的な可塑剤を重合体に添加してもよい。重合体は次の式によって定義される：



式中、nは重合度(繰り返し単位の数)であり、重合体を製造するのに用いられた単量体の不完全な重合により誘導された可塑剤で可塑化される。可塑剤が重合体とよく一体化される程、その特性は良くなる。もし望むならば、付加的単量体又はオリゴマーを、組成物中に残っている残留単量体又はオリゴマーに追加してもよい。可塑剤として有用な乳酸のオリゴマーは更に式IIによって定義され、式中、mは整数であり、 $2 \leq m < 75$ であるが、好ましい範囲は $2 \leq m \leq 10$ である。



L-ラクチド、D-ラクチド、及びD,L-ラクチドの割合は、可撓性熱可塑性プラスチックを得るのに限定的なものではない。L-ラクチド、D-ラクチド及びD,L-ラクチドの部は、単独重合体又は共重合体を形成させるのに広い重量比に互って変えることができる。本発明に従って用いられるラクチド単量体は市販されており、従って、単量体反応物自体或はそれが製造される方法はいずれも本発明の一部を構成するものではない。

D-ラクチドはD-乳酸のジラクトン、又は環式二量体である。同様にL-ラクチドはL-乳酸の環式二量体である。メソD,L-ラクチドはD-及びL-乳酸の環式二量体である。ラセミ体D,L-ラクチドは及びL-ラクチドの混合物からなる。ここで単独で用いた時の用語

「D,L-ラクチド」はメソD,L-ラクチド又はラセミ体D,L-ラクチドを含むものとする。

文献に報告されたラクチドを製造するための方法の一つは、高真空中で乳酸を脱水することである。生成物を高温及び低圧で蒸留する。ラクチド及びそれらの製造は次のものに論じられている：W.H.カローザス、G.L.ドロー及びM.J.ジョンソン〔J. Am. Chem. Soc. 54, 761-762 (1932)〕；J.ゲイ・ルサック及びJ.ペラウズ〔Ann. 7, 43 (1833)〕；C.A.ピショッフ及びP.ウォルデン〔Chem. Ber. 26, 263 (1903)；Ann. 279, 171 (1984)〕；ハインリッヒ・バイク〔ドイツ特許267,826 (1912)；Chem. Abstr. 8, 554, 2034 (1914)〕

任意的な活性酸は、細菌類*Lactobacillus*、例えば、*L. actobacillus delbrueckii*, *L. salivarius*, *L. casei*等の多くの菌株を用いて殆どの非毒性炭水化物生成物、副生成物又は廃棄物の直接発酵により製造することができる。任意的活性酸は、亜鉛アンモニウム塩、又はその塩とモルフィンの如きアルカロイドによりラセミ体混合物を分解することにより得ることもできる。L-ラクチドは144の分子量の有する白色粉末である。もし不純な市販生成物を本発明に従って用いる場合には、無水メチルイソブチルケトンによる再結晶化によりそれを精製するの

のが好ましい。純白のL-ラクチド結晶は96~98℃で溶融する。

D,L-ラクチドの製造で用いられるD,L-乳酸は市販されている。D,L-乳酸は、ラクトニトリル（アセトアルデヒド シアノヒドリン）の加水分解、又は細菌類*Lactobacillus*の多くの菌株を用いて殆どの非毒性炭水化物生成物、副生成物又は廃棄物の直接発酵により合成的に製造することができる。D,L-ラクチドは144の分子量を有する白色粉末である。もし不純な市販生成物を本発明に従って用いる場合には、無水メチルイソブチルケトンによる再結晶化によりそれを精製するの

のが好ましい。90~130℃で溶融するどろどろの半固体からなるそのような市販生成物は、メチルイソブチルケトンにより再結晶化し、木炭を用いて脱色する。そのような再結晶化を3回行った後、生成物を窒素気流中減圧で8~24時間室温で回転乾燥をする。このようにして得られた純白の結晶は115~128℃で溶融するD,L-ラクチド混合物からなる。

本発明による組成物を製造する際、閉じた減圧容器中で、18個までの炭素原子を有するカルボン酸の錫エステルの存在下で液相中で反応を行うのが好ましい。しかし、組成物は、例えば窒素の如き不活性ガスにより遮蔽された重合装置で大気圧圧力で製造することもできる。もし重合を酸素又は空気存在下で行うと幾らかの変色

10

20

30

40

50

くないが、現在約129℃より低いと次のことが起きると考えられる：

1. L-ラクチド及びD,L-ラクチド単量体のラクチド単量体混合物は溶融して共融混合物を形成し、それは溶融して、一種、二種、又は三種の単量体のよく混合された溶液である易動性の流体になる。
2. 流体溶融物は触媒により重合し、次第に粘稠になる溶液を形成し、最終的には未反応単量体が、明確な不均質相ではなく、溶液として重合体中に一緒に取り込まれる。単量体はもはや反応することができない。なぜなら、反応は極めて拡散によって律速され、重合体の低濃度の活性末端基と接触することができないからである。
3. 重合は止まるか又はかなり遅くなり、その結果室温で単量体と重合体との混合物は固溶体となり、可塑性、透明性及び可撓性を組成物に与える。
4. 触媒は活性を失い、そのため後の溶融製造で重合を再び開始させることはない。
5. 可塑化された組成物は極めて安定である。なぜなら、残留単量体は非常に高い沸点を持ち、例えば、ラクチドの沸点は8 トールで142℃となり、開鎖互変異性体ポリラクチドにしっかりと伴われているからである。

別法として、本方法は、L-ラクチドの融点と200℃との間の温度で行なってもよく、乳酸又はラクチドを後で別の処理工程として重合体中へ溶融又は溶媒混合する。200℃より高い温度は、共重合体が劣化する傾向があるので望ましくない。95~200℃の範囲で温度を上昇させると、一般に重合速度が増大する。良好な結果は、約110℃~160℃の温度でL-ラクチドとD,L-ラクチドとの混合物を加熱することにより得られている。

本発明に従って用いられる触媒は、18個までの炭素原子を有するカルボン酸の錫エステルである。そのような酸の例には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸、カブロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、及び安息香酸がある。良好な結果は酢酸第一錫及びカプリル酸第一錫を用いて得られている。

触媒は通常の触媒として有効な量で用いられる。一般にL-ラクチドとD,L-ラクチドとの全重量に基づき約0.001~約2重量%の範囲の触媒濃度が適切である。約0.01~約1.0重量%の範囲の触媒濃度が好ましい。良好な結果は、触媒濃度が約0.02~約0.5重量%の範囲にある時得られている。特定な場合の触媒の正確な量は、用いられる触媒及び時間及び温度を含めた操作変数に大きく依存する。正確な条件は当業者によって容易に決定することができる。

重合工程の反応時間それ自体は、反応温度、特定の触媒、触媒量、液体ビヒクルが用いられるか否かを含めた他の反応変数により支配される。反応時間は、用いられる特定の一連の条件により、数分から数時間、或は数日まで変わることがある。単量体混合物の加熱は、希望の

水準の重合が検出されるまで続けられる。重合の水準は残留単量体の分析により決定することができる。前に述べた如く、反応温度は、単量体の配合を促進し、重合反応器から直接出てくる可塑化組成物を与えるように選択することができる。反応は、希望の可塑化を達成するのに望ましい重合体へ単量体を転化させた組成物になった時に停止させることができる。本発明の好ましい態様として、達成しようとする可塑化により約2〜30%のラクチドを未反応のままに残す。

一般に、活性水素を含む不純物を存在させないで重合を行うのが好ましい。なぜなら、そのような不純物が存在すると、触媒を不活性化し、且つ又は誘導時間を増大する傾向があるからである。実質的に無水の条件で重合を行うことも好ましい。

本発明の共重合体は、塊状重合、懸濁重合、又は溶液重合により製造することができる。重合は、例えば、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の如き通常液体の不活性有機ビヒクル；アニソール、エチレングリコールのジメチル及びジエチルエステルの如き酸素化有機化合物；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン等の如き開鎖、環式及びアルキル置換環式飽和炭化水素を含めた通常液体の飽和炭化水素；の存在下で行うことができる。

重合反応はバッチ式、半連続式、或は連続式で行うことができる。後の重合のためのラクチド単量体反応物及び触媒を調製する際、それらは既知の重合法に従いどのような順序で混合してもよい。例えば、触媒を単量体反応物のいずれかに添加し、然る後、触媒含有単量体を他方の単量体と混合してもよい。別法として、単量体反応物を互いに混合し、次にその反応混合物へ触媒を添加してもよい。もし望むならば、触媒を通常の液体の不活性有機ビヒクルに溶解又は懸濁させてもよい。もし望むならば、単量体反応物を、不活性有機ビヒクル中に入れた溶液又は懸濁物として、触媒、触媒溶液又は触媒懸濁物へ添加してもよい。更に別法として、触媒及び単量体反応物を反応容器に同時に添加してもよい。反応容器には慣用的熱交換器及び（又は）混合装置を配備してもよい。反応容器は重合体製造分野で通常用いられているような装置でもよい。例えば、一つの適当な容器はステンレス鋼容器である。

L-ラクチド、D-ラクチド、メソD,L-ラクチドの比率により本発明に従って製造される自然的に生物分解される組成物は、慣用的製造法で製造されるフィルム、繊維、成形物及び積層体の如き製造物品に利用することができる。これらの製造物品は、自然に分解することができる一般的なプラスチックに置き換えることができる非医薬的用途、即ち、生体外の用途に用いることも考えられている。

例えば、フィラメントは共重合体を紡糸口を通して溶

融押出しすることにより形成される。フィルムは、生物分解可能な組成物の溶液を注型し、次に加熱板を有する水圧プレス中で固体の生物分解可能な組成物をプレスするか、又はダイスに通して押出して溶媒を除去することにより形成される。

本発明の共重合体から成形物を製造するのに、ゆっくりした冷却及び急冷を含む種々の方法を用いることができる。

本発明の組成物と同等な意図されるものは、少量の他の材料を含むものである。もし望むならば、架橋剤、他の可塑剤、着色剤、充填剤等を添加することにより本発明で製造される共重合体を変性してもよい。

架橋はクメンヒドロペルルオキシドの如き遊離基開始剤と組成物とを混合し、次に上昇させた温度で成形することにより行うことができる。これは耐熱性及び耐溶媒性を改良する。硬化は、多価アルコールの如き多官能性化合物と共重合体とを配合し、成形するか、又は加熱真空中で熱成形することにより行うこともできる。ポリエステルを硬化を行うグラフト押出し器反応は、重合体を架橋し、鎖延長する明白な方法である。

成形物を製造する際、硬化する前に組成物中に充填剤を配合してもよい。充填剤は、硬度、強度、温度抵抗性を含めた成形物の性質を変える機能を有する。既知の充填剤には、アルミニウム粉末、炭酸カルシウム粉末、シリカ、カオリナイト（粘度）、珪酸マグネシウム等が含まれる。特に有利なのは澱粉であり、それは組成物とよく混合して、完全に自然的に生物分解される混合物が得られる。他の適切な変性は、組成物と他のラクチド、グリコリド、及びカプロラク톤の重合体及び共重合体とを熔融混合することにより行うことができる。

本発明により製造される組成物は、既知の手順に従い、補強積層体を製造するのに用いることができる、一般に積層体は繊維質マットから作られ、或は複数の材料シートを組合せてマトリックスを形成し、それを繊維質材料を通して前駆物質又は組成物を熔融流動させ、それを成形型又は水圧プレス中に入れたまま硬化して重合体を形成させることにより一体化した構造体へ固化することにより製造される。マトリックスを形成するのに用いられる繊維には、木、綿、リンネル、麻等から誘導されたセルロース、ガラス、ナイロン、酢酸セルロース等の如き天然及び合成繊維が含まれる。

本発明の組成物及びそれらの製造を次の特定の実施例により例示する。

#### 実施例 1

80/20、L-ラクチド/ラセミ体D,L-ラクチド

いずれも高純度〔プラク社（Purac, Inc.）、3回再結晶〕のL-ラクチド160g及びラセミ体D,L-ラクチド40gを、一晚乾燥窒素で追い出した500ml丸底フラスコ中に入れた。第一錫オクトエート（octoate）10mlを無水トルエン60ml中に溶解し、溶媒10mlをディーン・スタルク

(Dean-Stark) トラップへ蒸留し、この触媒溶液の共沸蒸留による乾燥を行なった。50mlの無水トルエン中に入れた10mlの第一錫オクトエートから0.20ml部分を注射器で取り出し、反応フラスコ中のラクチド中へ注入した。ゴム隔壁を通して反応フラスコ中に入れた注射針結合部を経て窒素による追い出しを続け、気泡発生器に接続された一本の管により排気した。窒素の流れは1~3気泡/秒に維持された。フラスコを123~127℃に維持された油浴中で加熱した。加熱の最初の部分でラクチドは熔融し、渦巻きにより完全に混合した。それにより、生成物は全く粘稠になった。20時間加熱した後、フラスコ及び無色の透明生成物の加熱浴から取り出し、冷却し、フラスコを壊し、液体窒素で衝撃を与え、ガラスを生成物から除去した。共重合体を加熱した水圧プレス中で成形した。5~10ミル厚のフィルムへの圧搾成形は、20,000lbの圧力で170℃で2分間の時間で行うことができた。それらフィルムをインストロン試験器で引っ張り特性について評価し、結果を表1に列挙する。1/8in厚の試料も衝撃強度試験のために成形した。生成物の熱重量分析

(TGA)を行い、試料を150℃へ4分で加熱し、150℃の温度に60分間維持した時の重量損失を測定した。試料の重量損失は19.5%であり、60分で殆ど完了した。重量損失はラクチド単量体の損失に起因する。示差熱分析(DSC)の結果は、組成物が約110℃で発熱を開始し、200℃まで温度を上昇させると一層顕著になることを表していた。融点は観察されなかった。試料を185°Fで一晩アニールし、再び試験した。それらは無色透明で可撓性のままであった。共重合体の試料は、変色又は明確な強度の損失を起こすことなく6回再成形することができた。薄いフィルムは繰り返し成形しても無色透明であり全く可撓性であった。

表1 ラクチドで可塑性した時の  
L-ラクチドとD,L-ラクチ  
ドとの共重合体<sup>(a)</sup>の性質

実施例番号	1	2	3
フィルム厚さ、ミル	8	8	10
抗張力、1000psi、ASTM D638	3.9	1.7	7.9
伸び、%	28	806	3.5
100%モジュラス、1000psi	0.74	--	--
200%モジュラス、1000psi	1.20	--	--
接線モジュラス、1000psi	36.6	--	289
アイゾット衝撃強度、 ft·lb/in <sup>(b)</sup>	0.63	--	0.4
M <sub>w</sub> 、×1000	540	281	341
M <sub>n</sub> 、×1000	270	118	97.5
残留ラクチド <sup>(c)</sup> 、%	19.5	27.8	2.7

(a) L-ラクチド/ラセミD,L-ラクチドの重量  
比80/20。

(b) 1/8in、刻み目付き試料。

(c) 150℃での等温TGA重量損失による

#### 実施例2

実施例1と同様に、31丸底フラスコ中に、1.84kgのL-ラクチド、0.46kgのラセミ体D,L-ラクチド、及び2.3mlの第一錫オクトエート溶液を入れた。混合物をアルゴンで3時間追い出し、次に125℃の油浴中で等温的に加熱した。混合物は熔融し、渦巻きによって完全に混合し、均質で無色透明の流体を形成し、その粘度は数時間後実質的に上昇した。64時間後、フラスコを加熱用浴から取り出し、冷却し、綺麗な透明固体生成物からガラスを除去した。ゴム状組成物を薄片に裁断し、ドライアイスを用いて粉碎機で1/8in以下の大きさに粉碎した。粉碎物を100°Fの空気循環炉で7時間乾燥し、次に外囲温度で一晩真空乾燥した。実施例1に記載した如く圧搾成形したフィルムを作り、それらフィルムを表1に示した如く引っ張り特性、及びTGAによる重量損失について試験した。

#### 実施例3

実施例1と同様に、250ml丸底フラスコ中に、79.98gのL-ラクチド、20.04gのラセミ体D,L-ラクチド、及び0.20mlの第一錫オクトエート溶液を入れた。フラスコを入口及び出口を通して窒素により追い出し、125℃の油浴中で加熱した。混合物は熔融し、無色の流体液体になり、それをフラスコを回すことによって完全に混合した。2時間後、油浴温度を147℃へ上昇させ、14時間の全加熱時間後、温度を131℃へ低下した。合計加熱時間は18時間であった。生成物は無色透明でガラス状であった。前の実施例と同様に評価し、結果を表1に記載する。

実施例1~3は、得られた組成物によって与えられた共重合体の性質に対する反応温度の影響を表している。

#### 実施例4

実施例1及び3の共重合体のフィルムを水中に数カ月浸漬した。3週間後、実施例1の共重合体は曇ったが、実施例3の共重合体は約2カ月間綺麗なままであった。3カ月後、実施例3のフィルムは曇ってきたのが認められ、実施例1のフィルムは白色で不透明になった。実施例1のフィルムと接触していた水は、酸の味がしたが、実施例3のそれは味がなかった。

表1のデーターを調べると、実施例1の共重合体はポリエチレンに対する自然に生物分解される代替物になることが分かる。当業者は共重合体の物理的性質が多く包装用途にとって有用であることが認めるであろう。その抗張力及び初期接線モジュラスは、例えばプラスチックゴミ袋、一般的フィルム包装紙、プラスチック買い物袋、サンドイッチ包装紙、半ダース詰め袋枠等で用いられているポリエチレン組成物に匹敵し、好ましい。応力歪み曲線の形は、共重合体と、ゴミ袋組成物で一般に用いられている線状低密度ポリエチレン組成物との両方に

ついてほぼ同じである。性質の比較は表2に示してある。

表2 ポリエチレンとポリ  
乳酸重合体との比較

性質	LDPE-NA272 <sup>(a)</sup>	LLDPE <sup>(b)</sup>	ラクチド共 重合体 <sup>(c)</sup>
抗張力、1000 psi、ASTM C	2.18	2.9	3.90
伸び、%	261	500	280
接線モジュ ラス、1000psi	54.9	51.0	36.6
100%モジュ ラス、1000psi	1.77	--	0.74
200%モジュ ラス、	1.82	--	1.20
HDT <sup>(d)</sup> 、264 psi、°F	95	99	122

(a) 線状低密度ポリエチレン、5~10ミル、2in/  
分ここでの実験。

(b) 線状低密度ポリエチレン、コンピューター  
ファイルからのデータ。

(c) L-ラクチド/ラセミ体D,L-ラクチドの共  
重合体、実施例1。

(d) 熱偏向温度。

ラクチド重合は、制御可能なやり方で不完全な単量体から重合体への転化で停止させることができる。これは実施例1及び2で例示されている。ラクチド単量体はラクチド重合体と非常によく結合する。別法として、組成物を、ラクチドと、予め形成した重合体と混合することにより誘導することができる。その場合、添加されたラクチドは立体化学に関し重合体を製造するのに用いたものと同じでも異なってもよく、即ち、L-、D-、又はD,L-ラクチドでよい。

配合は、熔融重合体とラクチド単量体とを、ミルロール、又は二軸スクリュウ混合機の如き慣用的処理装置で混合することにより達成することができる。通常堅く、ガラス状のラクチド重合体はラクチドにより可撓性にされ、無色透明で殆ど無臭のままである。ラクチドは余り発散性ではなく、重量分析でラクチドを除去するのに加熱、窒素追い出しを必要とし、典型的には170~200℃で20~60分間必要とする。光学的顕微鏡でフィルム中のラクチドを見ることはできない。ラクチド領域は1μより小さい大きさを持つ。ポリ乳酸のこの可撓性化は、使い捨てのポリオレフィン包装用フィルムの自然的に生物分解することができる代替物として使用できることを示唆している。

実施例5~16

L-ラクチドとラセミ体D,L-ラクチドとの共重合体を製造し、種々の量のラクチドと熔融混合し、ラクチド組成物の関数として混合物の物理的性質を評価する一連

の実験を行なった。単量体ラクチド含有量は、前に開発された等温熱重量分析(TGA)により分析された。ラクチド含有量は配合及びフィルムへの成形前及びその後で測定された。

開放2本ロール粉碎機による粉碎は、非常に大きな分子量のラクチド共重合体に必要な温度ではラクチドを揮発させる傾向があることが観察された。これらの損失は、マスターバッチを形成するか、低分子量ラクチド共重合体(及びそれに伴ってそれらの一層低い混合温度)を用いることにより最小にすることができた。一層よい混合及び混和法は慣用的二軸スクリュウ押し機であり、それは揮発損失を最小にする。幾つかの結果を表3に示す。ポリラクチドとラクチド可塑剤との混合物は非常に可撓性で、ラクチド含有量を増大するに従って一層可撓性になった。それらは無色透明であった。ラクチドの非常に僅かな(良い)匂いが検出されたが、識別できるラクチドの味は認められなかった。表3の可塑化フィルム試料は引き裂きにくく、容易に折り曲げることができ、砕けたり裂けたりすることなく、穴を開けることができた。それらはクーラー(5℃、40°F)中に入れると幾らか堅くなったが、依然として壊れることなく可撓性で折り目を付けることができた。これらのフィルムは手の中で柔らかくなることが認められ、ガラス転移温度が37℃より低いことを示していた。ラクチド含有量が20%より低い時、フィルムはポリオレフィンフィルムに典型的な音を立てるようになる。一層ラクチド含有量が多くなると、フィルムはPVCの暖かい掛け布の感触を持つ。

表3に示したように弾力性モジュラス(初期接線モジュラス)は、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)と同様に比較的高くなる。このことは潜在的形態安定性を持つことを示している。モジュラス及び抗張力が低いことは、低密度ポリエチレン(LDPE)に似ている。ラクチド含有量の関数としての物理的性質は、第1図及び第2図に示したようにプロットされている。表3に関し、約17~20%のラクチド含有量では、引張り特性は、ゴミ袋及び買い物袋で用いられているポリエチレンと同様である。ラクチド含有量が低いと、混合物はポリプロピレンとの類似性を持つ。幾つかのデータを表3で比較することができる。表4は比較で用いられた慣用的プラスチックを規定している。

表3 可塑化PLA<sup>(a)</sup>の引張り特性の比較

実施例番号	組成	ラクチド %,TGA	弾性モジュ ジュラス、 1000psi	1%セカント モジュラス、 1000psi	降伏強度 1000psi	降伏時歪み %	破断強度 1000psi	破断時歪み %
5	90/10,L- /D,L-ラク チド共重合体	1.3	289	291	0	0	7.5	3
6	//	17.3	119	119	2.23	4	2.29	288
7	//	19.2	95.5	90.3	1.97	5	4.24	536
8	//	19.6	88.7	88.7	1.72	4	2.12	288
9	//	20.5	50.3	50.3	1.21	5	2.16	338
10	//	25.5	33.7	22.9	0.32	4	2.44	546
11	LDPE <sup>(b)</sup>	--	41.3	40.6	1.51	17	1.60	365
12	LLDPE <sup>(c)</sup>	--	44.4	42.7	1.66	16	1.66	599
13	二軸配向 <sup>(d)</sup> PE	--	38.9	41.1	1.69	16	4.78	838
14	// <sup>(e)</sup>	--	35.6	38.5	1.68	16	5.20	940
15	HDPE <sup>(f)</sup>	--	127.8	120.9	3.48	9	1.95	216
16	PP <sup>(g)</sup>	--	174	174	5.08	5	7.34	6

(a) ASTM 882; 実施例13及び14を除き、全ての試料は5~10ミルのフィルムに圧搾成形された; 全てについて歪み速度は1.0in/in分、D,L-ラクチドはセラミ体である。

(b) USI低密度ポリエチレン(ベトロセンNa213)。

(c) エクソン(Exxon)線状低密度ポリエチレン(LLPE 6202, 57)。

(d) 機械方向。

(e) 機械方向と交差する方向。

(f) フィリップス(Phillips)高密度ポリエチレン(HMN 5060)。

(g) チッソ(Chisso)ポリプロピレン(XF 1932、溶融指数0.52)。

表4 製造業者のデータ

製造業者	商標名及び(又は) 等級	密度 g/cm <sup>3</sup>	推奨溶融温度 °F	降伏時 抗張力	曲げ時弾性モジュ ラス35psi	溶融指数 g/10分
LDPE(USI)	ベトロセンNa213	0.924	360-550	1820	0.37	8.0
LLDPE(エクソン)	6202, 57	0.926	425	1700	0.53	12.0
HDPE(フィリップス)	HMN 5060	0.950	425-525	3600	1.75	6.0
80%LLPE(エクソン)	LPX 86	0.927	260	--	--	0.8
20%HDPE(プロセスオイル)	(オクテン系)					
ポリプロピレン(PP-チッソ)	XF 1932	0.91	450-500	5872	3.05	0.52
ポリスチレン[アモコ(Amoco)]	RI	1.05	400	7900	4.50	1.8

表3はラクチドとポリラクチドとの混合物についての幾つかのデータを示している。それらの結果は、他の方法によって製造された実施例1及び実施例2の同様な組成物と大して違わない。しかし、当業者は、正確な物理的性質は混合物の均一性、引張り試験条件、フィルムを製造するための製造技術により幾らか変わることを認めるであろう。表3の比較から、ラクチド・重合体混合物は、多くの慣用的非分解性プラスチック類に似た広い範囲の調節可能な組成を有することが分かる。

#### 実施例17

オリゴマーポリ乳酸 (OPLA) を次の如くポリラクチドと混合するため製造した。機械的攪拌器及びポット温度計を取付けた三口フラスコ (1) ヘル-乳酸88%溶液

(956g) を入れた。理論的希釈水が除去されるまで、反応混合物を窒素流中で150~190℃で200mmHgまで1時間濃縮した。乳酸及びそのオリゴマーを除き触媒は用いなかった。この温度及び真空を維持し、理論的脱水量の73%の水が除去されるまで2時間蒸留を継続した。

全必要時間は3時間であった。この時に反応を止めた。水試料及びポットオリゴマーを0.5N NaOHで滴定した。幾らかの乳酸、26.2gが蒸留された水の中に見出された。ポットオリゴマー (OPLA) も過剰の0.5N NaOHと共に還流し、次に標準H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で逆滴定した。データを表5に記録してある。OPLAは熱い時にはよく流れ、幾らかのコールドフローを示した。それは3.4の重合度を持っていた。それを実施例20で用い、この場合それを実施



例19の重合体と溶融混合した。

表5 実施例1のOPLAの特性

理論的脱水%	滴定可能な酸%	滴定可能なエステル%	乳酸として表わした全%	重合度
58	34.4	82.4	116.8	3.4

#### 実施例18

実施例17の手順を繰り返した。但し蒸留をもっとゆっくり行なった。温度をゆっくり63℃から175℃へ200mmHgで上昇させながら8時間加熱した後、ポットの試料を滴定し、理論的量の62.2%の水が除去されたことが判明した。滴定は4.3の重合度を示していた。OPLAの分子量は、真空ポンプを用い、179℃で加熱することにより2時間に亘って更に上昇した。OPLAはもはや0.1N NaOHに溶解せず、ウォーターホワイト色であり、コールドフロォーを示した。この材料は、実施例1と比較して幾らか高い重合度を持つOPLA製造の第二の例である。それを実施例22及び25でポリラクチドと混合した。重合度は約6～10であることが推定された。

#### 実施例19

表6 90/10ポリラクチドとオリゴマーポリ乳酸との溶融混合物の性質

実施例番号	組成、重量%		ラクチド %, TGA	弾性モジュラス <sup>(a)</sup> 1000psi	破断強度 <sup>(a)</sup> psi	破断時歪み <sup>(a)</sup> %	Tg <sup>(b)</sup> ℃
	重合体	オリゴマー					
19	100 <sup>(c)</sup>	0	1.7	298	7500	3	55
20	91 <sup>(c)</sup>	9 <sup>(d)</sup>	1.8	275	6113	2	—
21	100 <sup>(c)</sup>	0	1.6	308	7478	3	58
22	70 <sup>(c)</sup>	30 <sup>(f)</sup>	0.4	254	5052	3	42
23	60 <sup>(c)</sup>	40 <sup>(f)</sup>	0.0	202	3311	2	38
24	50 <sup>(c)</sup>	50 <sup>(f)</sup>	0.0	106	2334	25	35
25	40 <sup>(c)</sup>	60 <sup>(f)</sup>	0.0	36	1180	129	35

(a) ASTM 882; 5～10ミル、圧搾成形フィルム; 歪み速度1.0in/in/分。

(b) 示差熱分析によるガラス転移温度。

(c) 90/10、L-ラクチド/D、L-ラクチド\*共重合体90%と、ポリ(L-ラクチド)10%との混合物、実施例19。

(d) 実施例17のオリゴマー-PLA。

(e) 90/10、L-ラクチド/D、L-ラクチド\*共重合体80%と、ポリ(L-ラクチド)20%との混合物。

(f) 実施例18のオリゴマー-PLA。

\* ラセミ体。

#### 実施例21～25

実施例19の共重合体を実施例19に記載したL-PLA、20%と溶融混合した。混合物を表6中実施例21として記載し、その分析値及び引張り特性も記載してある。今度は実施例21を種々の量の実施例18のOPLAと溶融混合し、前

実施例3と同様な方法によりラクチド重合体を製造した。90/10重量%のL-ラクチド/ラセミ体D、L-ラクチド共重合体を、100部当たり0.02部の無水第一錫オクトエート触媒を用いて溶融重合した。同様なやり方で、100% L-ラクチド単独重合体 (L-PLA) を製造した。共重合体を90/10の共重合体/単独重合体の重量比で二軸スクリュウ押し出し機中で350°Fで単独重合体と溶融混合した。混合物のゲル透過クロマトグラフ (GPC) は、182,000の重量平均分子量 (Mw) 及び83,000の数平均分子量 (Mn) を示していた。熱重量分析 (TGA) により、残留ラクチド単量体は1.7重量%であった。この混合物を実施例17のオリゴマーポリ乳酸 (OPLA) と混合し、実施例20を与えた。引張り特性を表6に列挙する。

#### 実施例20

実施例19の重合体を、開放2本ロールミルで実施例17のOPLAと320°Fで20分間溶融混合した。混合物を圧搾成形してフィルムにし、表6に示す如く試験した。GPC分子量は滑らかな一つの山の分布 (Mw/Mn=2.6) を示し、Mw=192,000及びMn=73,000であった。

の如く試験し、表6中実施例22～25として記載した。表7はこれらの組成物のGPC分子量を掲載している。抗張力及びモジュラスは、第3図及び第4図中OPLAの重量%に対して比較されている (下方の曲線)。

表7 90/10ポリラクチドとオリゴマーポリ乳酸  
との分子量及びガラス転移温度

実施例番号	組成、重量%		残留単量体 %	GPC×10 <sup>-3</sup> ( <sup>b</sup> )			Mw/Mn	Tg °C
	共重合体	オリゴマー		Mn	Mw	Mz		
21	100( <sup>d</sup> )	0	1.6	76	175	410	2.3	58
22	70( <sup>e</sup> )	30( <sup>f</sup> )	0.4	67( <sup>g</sup> )	136	299	2.0	42
23	60( <sup>e</sup> )	40( <sup>f</sup> )	0.0	61( <sup>g</sup> )	112	211	1.8	38
24	50( <sup>e</sup> )	50( <sup>f</sup> )	0.0	62( <sup>g</sup> )	114	223	1.8	35
25	40( <sup>e</sup> )	60( <sup>f</sup> )	0.0	69( <sup>g</sup> )	120	207	1.7	35

(a) TGAによる残留単量体。

(b) GPCによる分子量。

(c) DSCによるガラス転移温度。

(d) 90/10、L-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体90%と、L-PLA 10%との混合物。

(e) 実施例21。

(f) 実施例18。

(g) 混合後、開放ロールミルで325°Fで熔融混合。

D、L-ラクチドは全てラセミ体である。

#### 実施例26～30

第二の一連の共重合体をOPLAと混合した。実施例19及び21と同様な方法により92.5/7.5、L-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体を製造した。これは表8及び9の実施例26である。それを開放2本ロールミルで実施例18のOPLAと325°Fで約20分間熔融混合した。混合物を3～5ミルの厚さのフィルムに圧搾成形し、それらの引張り特性及びGPC分子量を測定した。それらの性質を表8及び9

20 に記録し、第3図及び第4図にプロットした。この第二の一連の混合物は引張り特性についてかなり高い値を示していたが、分子量は低かった。このことは残留ラクチド単量体が少ないこと及び（又は）高重合体組成物への変化によるものであろう。OPLAポリラクチド混合物は全て粘着性のない透明フィルムへ容易に成形することができた。

表8 92.5/7.5ポリラクチドとオリゴマーポリ乳酸との  
熔融混合物の性質

実施例番号	組成、重量%		ラクチド %、TGA	弾性モジュラ ス( <sup>a</sup> )1000psi	破断強度( <sup>a</sup> ) psi	破断時歪み( <sup>a</sup> ) %	Tg( <sup>b</sup> ) °C
	重合体( <sup>c</sup> )	オリゴマー( <sup>d</sup> )					
26	100	0	0.2	338	10,527	4	61
27	80	20	0.3	346	9,144	4	52
28	70	30	0.2	346	5,675	2	46
29	60	40	0.6	249	5,617	3	36
30	50	50	1.5	112	1,984	119	36

(a) ASTM 882; 3～5ミル、圧搾成形フィルム; 歪み速度1.0in/in/分。

(b) 示差熱分析によるガラス転移温度。

(c) 92.5/7.5、L-ラクチド/D、L-ラクチド共重合体。

(d) 実施例18。

D、L-ラクチドは全てラセミ体である。

表 9 9,25/7.5,L-ラクチド/ラセ  
ミ体D,L-ラクチド共重合体の  
分子量

実施例番号	OPLA%	GPC×10 <sup>-3</sup> ( <sup>a</sup> )			M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	
26	0	63	124	228	1.95
27	20	60	108	187	1.81
28	30	48	80	125	1.66
29	40	59	96	151	1.65
30	50	56	92	141	1.64

(a) GPC

実施例31及び32

表10 海水に曝した後の物理的性質

実施例番号	組成	引張り特性、1000psi( <sup>a</sup> )			降伏強度	破断強度	歪み、%	
		海水への露 出期間(週)	弾性モジュ ラス、 ジュラス、	1%セカン トモジュラ			降伏	破断
31	90/10共重合体5%L-PLA含有	0	305	292	—	7.6	—	4.7
		3 <sup>(b)</sup>	315	301	—	7.1	—	3.1
		6 <sup>(c)</sup>	317	317	—	7.3	—	3.0
		9 <sup>(d)</sup>	228	230	—	6.2	—	3.0
		12 <sup>(e)</sup>	355	343	—	3.9	—	1.0
20	90/10共重合体10%オリゴマー	0	275	275	—	6.1	—	2.0
		3 <sup>(b)</sup>	291	281	—	6.8	—	2.9
		6 <sup>(c)</sup>	246	246	—	3.9	—	2.0
		9 <sup>(d)</sup>	211	105	2.2	1.4	3	2.0
		12 <sup>(e)</sup>	103	103	—	1.7	—	1.0
32	90/10共重合体1%フマル酸 含有	0	300	298	—	7.0	—	3.0
		3 <sup>(b)</sup>	292	291	—	6.5	—	2.5
		6 <sup>(c)</sup>	318	318	—	6.9	—	2.0
		9 <sup>(d)</sup>	226	223	—	6.1	—	3.0
		12 <sup>(e)</sup>	70	122	—	0.8	—	1.0
9	92.5/7.5共重合体20%ラクチ ド含有	1 <sup>(e)</sup>	余りにも脆く試験不可					

(a) 0.5×5inの帯状のフィルム、12~17ミル；歪み速度1in/in/分。

(b) 15~21℃、海水塩水、規則的に交換。

(c) 20~22℃、海水塩水、規則的に交換。

(d) 22~23℃、海水塩水、規則的に交換。

(e) 22~27℃、海水塩水、規則的に交換。

上記実施例は、全ての乳酸組成物が可撓性のプラスチ  
ック容器に有用な可撓性熱可塑性プラスチックになるこ  
とができることを確実に示している。比較として、非可  
塑化ホモポリ（L-ラクチド）は高度に結晶質の重合体  
であり、1%の伸びで約7000psiの抗張力及び500,000ps  
iの初期モジュラスを持っていた。それは非常に脆く、  
不透明で、容易にひびが入った。それは環境条件に充分  
作用されない熱可塑性プラスチックであり、透明でもな  
い。ポリ（ラセミ体D,L-ラクチド）は、約50℃のガラ  
ス転移温度、約6300psiの抗張力、約12%の伸び、及び1

可塑剤を用いたフィルム試料及び用いないフィルム試  
料をフロリダ州のデイトナで3月から5月まで海水に曝  
した。水のpHは7.3~7.6に変化し、塩分は33.2から38.4  
pptへ変化した。試験中水は次第に15から27℃へ暖かく  
なった。試料を帯状に切り、周期的な間隔で海水中に入れ  
る前及び入れた後引張り試験を行なった。結果を表10  
に示す。試料は全て白色化及び物理的劣化を示し、それ  
は時間と共に進行した。可塑剤がない試料は、海水中に  
6週間入れた後白色化及び劣化を示した。OPLAポリラク  
チド混合物は一層速く劣化し、3週間後劣化の明確な徴  
候を現していた。20%ラクチドを配合すると、直ちに白  
色化を起こし、1週間曝した後明白な劣化を起こした。

60,000psiの初期モジュラスを有する無定形ガラス状重  
合体である。それも非常に脆いが透明である。全く対照  
的に、ラクチドモノマーで可塑化されたL-ラクチド/  
ラセミ体D,L-ラクチド共重合体の重合体は著しく異な  
っている。例えば、可塑化した重合体は約3900psiの抗  
張力、431%の伸び、及び56,000psiの初期モジュラスを  
有する。可塑化重合体は無色透明であり、混合物は可塑  
剤を除去するためには100℃より高く加熱しなければなら  
ない。可塑化の結果として理論によれば一層無定形の  
構造が予測されるであろうが、驚いたことに、生ずるの

は柔軟な透明で安定な組成物であり、第二に殆ど正確にポリエチレンの如き或は包装用途に必要な性質に適合する。本発明は、ゆっくり自然的に生物分解できる材料にそのような初期性質が要求される時代にできたものである。なぜなら、それはプラスチック汚染問題を軽減することができるからである。

高重合体と可塑剤とを極めてよく混合した混合物は希なものであることは当業者には明らかであろう。可塑化は初期物理的性質及び自然的生物分解の時間について幅広い範囲を可能にする。

重合体中の可塑剤の量は、希望する組成物特性に依存する。もしラクチドを可塑剤として用いると範囲は 5～45 重量%であるのが好ましいのに対し、もしラクチド又は乳酸のオリゴマーだけをを用いると、その範囲は 2～60 重量%になるであろう。驚いたことにオリゴマーは 30 重量%まで添加しても実質的に抗張力或はモジュラスに実質的な影響を与えることはない。第 3 図及び第 4 図参照。30～60 重量%のオリゴマーを添加すると、大きな可塑化及び物理的性質の低下を生ずる。このことは、オリゴマー-乳酸が高重合体-乳酸よりも安いので、組成物に大きな経済性を付与する。オリゴマーは乳酸又はどのラクチドからでも製造できる。乳酸のオリゴマーは通常かなりの量の乳酸を、除去しない限り含むことに注意することは重要である。このことは特定の性質を有する組成物を配合する際に重要な考えである。当業者及び本発明の教示を知った人は、重合体に適切な鎖長を得るための反応条件、及び一般に用いられている包装用熱可塑剤プラスチックと類似した性質を持ち、然も比較的速く分解することができる製造組成物を得るように重合体と可塑剤との割合を選択することができるであろう。例えば、可塑剤の量を多くすると増大した可撓性及び益々丈夫になる物理的性質を有する重合体をもたらすが、得られる劣化速度も増大するであろう。重合体の鎖長が短いと、長い鎖のものと同じ性質を得るためには可塑剤を少なくする必要があるのである。

更に本発明の第一の態様により、式 (I) を有するポリ乳酸の可塑化重合体である自然的に生物分解可能な組成物を製造すめための方法が与えられる。その方法は、一種類以上のラクチド単量体及び触媒を調製し；単量体を重合し、その重合反応を重合が完了する前に停止させるのに十分な低い温度で重合体を形成し；単量体の水準を測定して残留単量体の量を決定し；そして重合を完了させる前に単量体の決定された量の所で反応を停止し、予め定められた量の未反応単量体が重合体中に一緒に取り込まれるようにすることからなる。この方法のラクチド単量体は、D-ラクチド、L-ラクチド、メソ D,L-ラクチド、ラセミ体 D,L-ラクチド、及びそれらの混合物からなる群から選択される。任意に付加的な可塑剤を重合体へ配合してもよく、その場合その可塑剤は更に L-ラクチド、D-ラクチド、ラセミ体 D,L-ラクチド、メ

ソ D,L-ラクチド、乳酸、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択される。単量体の重合は 129℃より低い温度で行われるのが好ましい。可塑化重合体の最終的生成物への加工は、可塑剤を重合体中に維持するのに十分な低い温度で行われるのが好ましい。この温度は 129℃より高くてもよい。もし付加的単量体及び（又は）オリゴマーを添加するならば、単量体の維持は勿論絶対に必要なことではない。

更に本発明の第一の態様により、式 I の重合体を製造する方法で、一種類以上のラクチド単量体及び触媒を調製し；単量体を重合して重合体を形成し；そして可塑剤を別な工程で重合体中へ配合することからなり、可塑剤が D-ラクチド、L-ラクチド、D,L-ラクチド、乳酸のオリゴマー及びそれらの混合物からなる群から選択される方法が与えられる。

本発明の組成物は、300～20,000psi の抗張力、50～1,000% の破断までの伸び、20,000～250,000psi の接線モジュラスを有すべきである。ポリオレフィン代替物として、組成物は少なくとも 3000psi の抗張力、少なくとも 250% の破断までの伸び、及び少なくとも 50,000psi の接線モジュラスを有するのが好ましい。

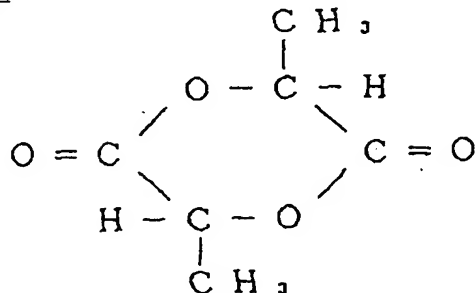
本発明の単独重合体及び共重合体は水に可溶性であるが、水と絶えず接触させておくと徐々に分解する。しかし、本発明によって置き換えられるポリオレフィン組成物と比較すると、分解は速い。即ち、それら重合体から作られた使い捨て物品は、それらが無害物質へ徐々に劣化する点で環境的に魅力のあるものである。もし本発明の重合体から作られた物品を焼却すると、それらは奇麗な青色の炎を挙げて燃える。

更に本発明の第一の態様により、配向可能な第一重合体単位からなる熱可塑性組成物を、配向可能な第二重合体でその第一重合体単位を置き換えることにより本発明の生物分解可能な組成物へ置き換えるための方法が与えられ、然も、前記配向可能な第二重合体は 300～20,000psi の未配向抗張力、50～1,000% の破断までの伸び、及び 20,000～250,000psi の接線モジュラスを有し、前記第二重合体は式 I（式中、n は繰返し単位の数であり、n は整数であり、 $150 \leq n \leq 20,000$  である）の構造のポリ乳酸単位からなり、ラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、及びそれらの混合物からなる群から選択された可塑剤で可塑化されている。本方法はポリオレフィン組成物、特にポリエチレンとポリプロピレン、同様にポリ塩化ビニルとポリエチレン テレフタレートに対し有用である。上述したものの外に、本方法はスチレン、酢酸ビニル、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートの重合体の代替物として有用である。列挙した群中の単量体の混合物から作られた共重合体、及び上記群の重合体及び共重合体の物理的混合物も同様に代替物にできることは分かる。

## 第二の一般的態様

ここでの第二の態様として記述する自然的に生物分解可能な組成物は、環境上に許容出来、適合する物質へ完全に分解することができる。分解の中間生成物は、乳酸であり、それらは極めて多種類の生物によって容易に代謝される広く分布した天然に産する物質である。それらの自然の最終分解生成物は二酸化炭素と水である。少量の他の物質、充填剤或は増量剤を含むものの如きこれら組成物と同等の意図されたものも、適当に材料を選択することにより完全に自然的に分解することができる。ここでの組成物は環境的に許容出来る材料を与える。なぜなら、それらの物理的劣化及び分解は、それらによって置き換えられる慣用的非分解性プラスチックよりも遥かに迅速に且つ完全に行われるからである。更に、組成物の全て又は大部分がポリ乳酸及び（又は）乳酸から誘導されたラクチド又はオリゴマーなので、残留物は残らないか、又は一層ゆっくり分解する残留物のほんの僅かな部分しか残らないであろう。この残留物は本体生成物よりも大きな表面積を持ち、一層速い分解速度を持つことが期待されるであろう。

本発明の好ましい組成物は、式 I [式中、n は整数であり、75～10,000 の値を有し、α 炭素は D 及び L（又は R 及び S）の無作為的混合物で、純粋な鏡像体の一方が多量になっている] の繰り返し単位を持つ重合された乳酸単位からなる。n が低い時、ポリ乳酸、PLA は容易に加工できるが、n が大きい場合よりもかなり弱い。n がかなり大きい場合、例えば、7000 以上である場合、PLA は極めて強いが、射出成形するのが困難である。n は、熔融加工性と最終用途の物理的性質との釣り合いを最もよくするためには約 500～3000 であるのが好ましい。単量体は、下で更に論ずるように、重合された乳酸又はそれらの環式二量体、ラクチドの L（又は D）/D,L-比率で選択される。乳酸とラクチドの両方により、上で示した繰り返し PLA 単位を得ることができるが、ラクチドが好ましい。なぜなら、それは良好な物理的性質に必要な高分子量を一層容易に得ることができるからである。次の構造：



を有するラクチドは非対称な二つの α 炭素を有するので、三つの型のラクチド、即ち、D,D-（又は D-）;L,L-（又は L-）；及びメソ D,L-ラクチドが存在する。

D-ラクチドは、D-乳酸のジラクチド、又は環式二

量体である。同様に L-ラクチドは L-乳酸の環式二量体である。メソ D,L-ラクチドは D-及び L-乳酸の環式二量体である。ラセミ体 D,L-ラクチドは、D-ラクチドと L-ラクチドとの 50/50 混合物からなる。ここで単独で用いた時の用語「D,L-ラクチド」はメソ D,L-ラクチド又はラセミ体 D,L-ラクチドを含むものとする。ここで用いられる用語、分散とは、材料が重合体と均質によく混合されていることを意味する。

純粋な L-PLA は加工特性が悪く、容易にひびが入り不透明になる。純粋 D,L-PLA は容易に加工できるが、適切な OPS 代替物になるのに十分な堅さをもたない。本発明の好ましい態様として、L-ラクチド/D,L-ラクチドの共重合体比は 85/15～95/5、好ましくは 90/10 である。95/5 より大きな比率では、共重合体は亀裂を生ぜずに熱成形するのが難しく、室温で容易に不透明になる。85/15 より低い比率では、ラクチド共重合体は OPS 代替物に望ましいモジュラスより低いモジュラスを示す。これらの限界内では、共重合体はプラスチック技術で典型的な製造/加工装置中で溶融物から急冷され、無色透明で極めて堅いフィルム及び成形物を与える。上記形成されたままのそれらの性質は OPS の性質に非常に似ている。

本発明の別の利点は、全ての乳酸共重合体に、安価な供給原料を用いることができることである。澱粉及び穀物からのコーンシロップは、微生物により発酵して L-又はラセミ体 D,L-乳酸になる。ラセミ体 D,L-乳酸は、エチレンを酸化してアセトアルデヒドにし、それをシアニ化水素と反応させてラクトニトリルを形成し、それを加水分解してラセミ体 D,L-乳酸にすることにより容易に得ることができる。ラクチドは乳酸を蒸留することにより簡単に得られる。通常の蒸留/縮合法による乳酸からラクチドへの転化では、非対称炭素の立体化学に変化は起きない。

L-ラクチドと D,L-ラクチドとの反応をここでは論ずるが、L-ラクチドを特に用いた反応は D-ラクチドを用いてもよいことは理解されるべきである。例えば、ここに記載する方法による D-ラクチドと D,L-ラクチドとの反応は、同等の生成物を与え、唯一の相違点は、異なった方向に光を回転するということだけである。

本発明の共重合体は、単量体の混合物を加熱して均質な溶融物を形成し、触媒を添加してラクチドを開環重合させることにより形成するのが好ましい。重合は、窒素又はアルゴンの如き不活性無水雰囲気中、又は真空中で行われるのが好ましい。適当な触媒には、第一錫オクトエート、酢酸亜鉛、酢酸カドミウム、酢酸アルミニウム、又はブタン酸アルミニウム、塩化錫、安息香酸錫、及び酸化アンチモンの如き二価の金属酸化物及び有機金属化合物が含まれる。触媒の必要量は単量体に基づき約 0.02～2 重量%の範囲にすることができる、約 0.2% であるのが好ましい。共重合体の分子量及び溶融粘度は触媒及び（又は）グリコール酸の如き鎖移動剤の量により

調節することができる。重合の反応温度は約100～200℃である。最も僅かな色の発生は140℃より低い温度で起き、重合速度は135℃より高い時に最もよい。ラセミ体D,L-ラクチドは127℃で溶融するので、127℃より高い温度で重合させるのが単量体から重合体への転化に最もよい。

OPS代替物として透明性が要求される場合、本発明の共重合体は、一般に125～150℃の範囲にあるそれらの融点よりも高い温度で不活性雰囲気中で重合される。溶融したラクチド共重合体を重合装置から糸或は棒の形に押し出し、急冷し、ペレット化し、後の成形及び押し出し操作で用いるために袋中に保存する。

同様に、共重合体の融点より高い温度で成形及び押し出し、製造された物品を速く冷却することにより、熱成形された包装用フィルム及び成形物品の透明性が得られる。その後、共重合体はそれらのガラス転移温度 $T_g$ より高く、融点 $T_m$ よりは低い温度で数時間加熱しない限り、透明なままである。熱成形したシート、板、フィルム、及び成形物品をゆっくり冷却すると、共重合体中に球状結晶を生じ、それは製造物品の熱安定性をよくするが、透明性を幾らか失わせる。安息香酸ナトリウム、乳酸カルシウム等の如き核生成剤も実質的な結晶化を迅速に惹き起こすことがある。共重合体をその $T_g$ と $T_m$ との間で適度の量延伸すると重合体分子の配向を起し、透明性を失うことなく物理的性質を実質的に改良することができる。

異なった種類のラクチド重合体又は共重合体を混合することにより、物理的性質を実質的に変化させることができる。一例として、高融点L-ラクチド重合体と低融点ラクチド共重合体とを混合することにより、透明性を維持するのに十分な量及び種類の結晶を有する透明材料を与えることができる。成形されたフィルムの透明性、大きな固さ、高い熱変形温度、熱加工性、自然的生物分解性は希な性質の組合せであることが当業者には認められるであろう。例えば、最終的配合熱可塑性プラスチックの加工性及び最終的性質について広範囲の選択が行えるように、重合体を混合し、更には核生成させ、配向し、分子量制御を行うことができる。

本発明の共重合体は湿分の存在で加水分解されて乳酸へ戻る。外囲空気及び湿分の存在下で、加水分解は約12～18カ月で顕著になる。共重合体は次に粘性で幾らか不透明になり、そして非常に脆くなる。水中に浸漬しておく、共重合体は、組成、分子量、外囲温度、表面对体積比、共重合体がおかれている特定の水性環境によ

表1B L-ラクチド/ラセミ体D,L-ラクチド共重合体の性質

組成、L-ラクチド/D,L-ラクチド(ラセミ体)重量比	80/20	85/15	87.5/12.5	90/10	90/10	95/5	100/0
実施例番号	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B
色/透明性	無色透明						白色不透明

り、1～4カ月で明白な加水分解効果を示す。更に微生物が乳酸を二酸化炭素と水へ還元する。およそその尺度として、共重合体は数カ月の保存寿命を有するが、完全に湿潤させておくと約1年以内に消失する。

次の実施例は本発明を単に例示するものである。実施例1B～7Bでは、一連の組成物が製造され、評価されている。従来法とは対称的にL-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体の加工特性及び物理的性質に明確な差があることが発見されている。

#### 10 実施例1B

乾燥した500mlの丸底フラスコ中に、16gのL-ラクチド〔ブラク社 (Purac, Inc.)、「三つ星 (triple-star)」級〕及び40gのラセミ体D,L-ラクチド〔ブラク社、「三つ星」級〕を入れた。この混合物を、ストッパーの入口及び出口を通して連続的に窒素を流しながらストッパー下で123～129℃で約1時間加熱した。単量体は透明な溶融物を形成し、それはその溶融物に渦巻きを生じさせて完全に混合した。触媒溶液を共沸蒸留により調製し、乾燥した。即ち、10mlの第一錫オクトエート〔ポリサイエンス社 (Polysciences, Inc.)〕を60mlのトルエンに溶解した。微量の水と共に10mlのトルエンを、乾燥用管を通して通気されたディー・スタルクトラップへ蒸留した。0.20mlの第一錫オクトエート溶液をピペットで溶融物中へ入れ、完全に混合した。窒素による追い出しを続け、溶融物は次の3時間で次第に粘着になった。加熱を123～127℃で20～24時間継続した。混合物を室温へ冷却し、フラスコを更にシールドの後ろから液体窒素で冷却した。ガラスを粉砕し、軽くたたいて重合体から取り出した。共重合体は無色透明で、表1Bで示した一連の試験で評価した。後の引張り試験のため、加熱水圧プレス中で170℃でフィルムを圧搾成形した。ASTM D256、刻み目付きアイゾット衝撃試験及びASTM D648、熱偏向温度による試験のために1/8in厚さの板を成形した。ガラス転移温度( $T_g$ )及び融点( $T_m$ 、発熱の中心)を示差熱分析(DSC)により評価した。

#### 実施例2B～7B

実施例1Bの手順を繰り返した。但しL-ラクチドとラセミ体D,L-ラクチドとの比率を、試験結果を示した表1Bに記載したように変化させた。純粋L-ラクチド重合体、実施例7Bは、170～200℃では必ずしもよく成形されなかった。なぜなら、それは型中で冷却すると屢々ひどく亀裂を生じたからである。それは冷却すると屢々不透明になった。



41

42

フィルム厚、ミル	10	5	15	11	5	10	5
抗張力、1000psi、ASTM D882	7.9	6.9	8.3	8.6	8.2	9.2	(a)
伸び、%	3.5	5.8	6.0	7.1	7.2	5.1	(a)
接線モジュラス、1000psi	289	221	694	210	268	748	--
アイゾット衝撃強度、 <sup>(b)</sup> ft・lb/in	--	0.44	0.34	0.31	--	0.41	(a)
M <sub>w</sub> 、×1000	--	928	--	--	--	--	--
M <sub>n</sub> 、×1000	--	218	--	--	--	--	--
T <sub>g</sub> 、℃ <sup>(c)</sup>	53	53	48	44	--	46	--
T <sub>m</sub> 、℃ <sup>(c)</sup>	--	--	125	133	--	152	190

(a) 冷却で亀裂が入る。脆過ぎて試験不可。

(b) 刻み目を入れた試料。1/8厚の試料の刻み目側に衝撃を加えた。

(c) 窒素中、10℃/分の加熱速度で示差熱分析を行なった。

## 実施例8B

実施例4B及び5Bと同様に、90/10重量比のL-ラクチド/ラセミ体D,L-ラクチド共重合体を製造した。窒素追い出しをした乾燥21フラスコ中に1045.8gのL-ラクチド及び116.4gのラセミ体D,L-ラクチドを入れた。1.0 mlの無水第一錫オクトエート溶液（トルエン1ml当たり0.2ml）を添加した。フラスコを一晚窒素で追い出し、次に単量体が溶融するまで141℃の油浴中で加熱し、よく混合し、加熱をゆっくり125℃へ低下させ、72時間継続した。冷却すると重合体は徐々に白色になった。ガラスを取り除いた後、曇った無色のガラス状共重合体を評価した。ゲル透過クロマトグラフにより、522,000の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）及び149,000の数平均分子量（M<sub>n</sub>）が得られた。

ラクチド重合体のDSCは、145℃の強いT<sub>m</sub>を現していた。第10図参照。ラクチド重合体を溶融し、急冷し、再びDSCで調べたが、結晶化又は融点は現れなかった。しかし、T<sub>g</sub>は約50～55℃で現れた。この結果は重合体とその熱履歴により結晶質になったり或は無定形になったりすることを示している。

## 実施例9B～12B

一連の組成物を実施例1Bの手順を用いて引き伸ばした。但し別のL-ラクチドとラセミ体D,L-ラクチドの比率を用い、加熱は125℃で2時間、125～147℃で14時間、次に147～131℃で2時間であった。結果を表2Bに示す。

表 2B L-ラクチドとD,L-ラクチドとの共重合体の引張り及びモジュラス特性

組成、L-ラクチド/D,L-ラクチド(ラセミ体)重量比	70/30	60/40	20/80	0/100
実施例番号	9B	10B	11B	12B
色/透明性	無色透明			
フィルム厚、ミル	6-9	4-6	4-5	5-7

抗張力<sup>(a)</sup>、1000psi

ASTM D638 <sup>(a)</sup>	6.9	6.7	5.8	5.6
伸び、%	3.2	3.0	2.7	2.8
接線モジュラス、1000psi	287	293	275	278

(a) フィルムは0.2"/分の顎引き離し速度及び5"/分のチャート速度で引張った。

上記実施例の結果は、或る組成物だけがOPS代替物に必要な性質を有することを示している。OPS状材料のための主要な条件は、透明で無色であること、7000psiより大きな抗張力、400,000psiより大きな接線モジュラス（堅さ尺度）及び環境条件によく作用される熱可塑性をもつことである。表3Bは結晶ポリスチレン（OPS）と、87.5重量%のL-ラクチド及び12.5重量%のラセミ体D,L-ラクチドのランダム共重合体との幾つかの比較を並べて列挙したものである。

表 3B 物理的性質の比較

性質	ポリ(乳酸)実施例3B	結晶ポリスチレン
刻み目付きアイゾット		
衝撃試験、ft・lb/in	0.4	0.4
極限抗張力、psi	8300	7400
伸び、%	6.0	4.0
弾性モジュラス、psi	694,000	450,000
偏向温度、荷重264psi、°F	(a)	200
比重	1.25	1.05
ロックウェル硬度	(b)	M75
ビカー軟化点、°F	(c)	225
溶融流動速度、D1238(G)	40-46(d)	1.7g/10分(e) 1.6g/10分(f)

(a) 熱履歴に依存する。

(b) ショア-D=97

(c) DSC、10°/分でT<sub>m</sub>=125℃(257°F)。

(d) 流動速度は温度が低くなると低下する。

(e) 製造業者によって示されたもの。

(f) ここでの実験による。

#### 実施例13B

実施例2Bの共重合体を成形し、数回再成形して、フィルム中に色が発生するか否か及び分子量が大きくなままでいるか否かを決定した。このことは、実際の製造にとって重要な考慮すべき点であり、その共重合体ガリサイクルできるか否かを決定するものである。表4Bの結果は、共重合体を上昇させた温度で空気に繰り返し露出したにも拘わらず、加熱及び成形を繰り返した後でも完全に透明なままであることを示している。

表4B ラクチド共重合体に対する  
成形の影響

実施例 番号	熱履歴	外観	M <sub>w</sub> ×10 <sup>3</sup>	M <sub>n</sub> ×10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2B(a)	成形せず、 重合から直 接	完全に 無色透 明	928	218	---
13B(a)	成形(b)後の 実施例2B	//	301	135	2.22
13B(a)	6回成形(b) 後の実施例 2B	//	137	56.7	2.42

(a) 85/15、L-ラクチド/ラセミ体D,L-ラク  
チド共重合体。

(b) 167°C(333°F)で7分間圧搾成形し、5ミルの  
フィルムにした。

#### 実施例14B~18B

実施例2B、3B及び6Bの共重合体を約20~30ミルの厚さのフィルムへ圧搾成形し、加熱インストロン試験器に入れ、フィルムを83°Cで0.5ain/分の速度でそれらの長さの5倍に延伸した。フィルムをインストロンから取り出して急冷すると、厚さが約5ミルであることが判明した。それらは無色透明であった。引張り特性を評価し、表5Bに列挙してある。それらの長さを8~10倍に延伸するとフィルムは曇りを発生し、幾らか透明性を失うことにより、結晶が形成された証拠を示していた。

結果は、OPS代替物に適切な堅さ及び透明性を有する非常に薄いフィルムを作ることができることを示している。従って、ポリスチレンに比べてラクチド共重合体の密度が高いにも拘わらず、丈夫なOPS代替物のために少ない材料を使用することができる。

表5B L-ラクチド/ラセミ体  
D,L-ラクチド共重合体  
の配向(a)後の性質

組成、L-ラ クチド/ D,L-ラク チド(ラセ ミ体)重量 比	85/15	85/15	85/15	87.5/ 12.5	95/5
実施例番号	14B	15B	16B	17B	18B
フィルム 厚、ミル	5.5	5.0	6.5	5.0	4.0
抗張力、 1000psi	14.0	14.7	15.0	13.0	16.0
伸び、%	31.5	15.4	30.0	23.8	37.4
接線モジ ュラス1000 psi	—	564	419	432	513

(a) インストロンで0.5in/分の延伸速度を用  
いて83°Cで5倍に配向した。

#### 20 実施例19B

第1B表のラクチドの共重合体のフィルムを数箇月間水の中に浸漬した。共重合体は約2か月間は透明なままであった。3か月後には僅かな曇りが現れた。湿った空气中で頻繁に取り扱う棚の上に載せて置いたとき、フィルムはインストロンデータが数箇月後には強度と伸びにゆっくりした低下を示すであろうが約1年間は大きな変化がないままであった。埋立地では、埋めたフィルムは埋立地の湿気、pH、温度、組成、表面対容量比、および生物活性に依存して6か月~2年で消滅した。どのフィルムもきれいな青い炎をもって燃焼した。

#### 実施例20B

実施例5Bのラクチド共重合体(急冷した圧縮成形フィルム)をDSCによって試験したところ、約130°Cでの結晶化度が2%未満であった(第5図参照)。実施例5Bの共重合体の厚さ1/8インチのサンプルを185°Fをオープンで16時間熱処理した。サンプルは曇りを生じサンプルのDSC(第7図参照)は結晶化度の明かな増加を示した。サンプルは264psi加熱撓み温度(HDT)が90~95°Cであった。熱処理しなかった類似サンプルはそのT<sub>g</sub>に相当する50~55°Cの加熱撓み温度を示した。

#### 実施例21B

乳酸カルシウム5重量%を、加熱ミルロールで実施例5Bのラクチド共重合体と、1707°Cで約5分間ブレンドした。このブレンドをロールからシートとして剥ぎ取り試験した。それは剛性であり、強度があり、かつ曇っていた。82倍の光学顕微鏡検査では数μ~30μのサイズ範囲の異質ドメインがあらわれた。DSCは約145°Cにおいて結晶化度の実質的増加を示し(第8図参照)、それは急冷し再加熱してもそのままであった。これら結果は実施例8Bと20Bと21Bを比較すると、核剤がラクチド共重合体の

結晶化度の誘発によってより刺激的かつ効率的であることを証明している。カルボン酸の塩のような核剤を使用してもよく、乳酸の塩が好ましい。

#### 実施例22B

機械攪拌機と窒素入口および出口を装備した500mlの三口丸底フラスコに180.7gのL-ラクチドと40.2gのラセミD,L-ラクチド〔両者とも、ボリンガー・アンド・インゲルハイム (Boehringer and Ingelheim) 製グレードS〕を装填した。フラスコの内容物を窒素掃引下で110℃に加熱してラクチドを熔融し、そして20.1gのポリスチレン〔アモコ (Amoco) R3、ミルトインデックス3.5 g/10分〕を添加した。加熱を185℃に上げながら一晩攪拌することによってポリスチレンは高度に膨潤し部分的に溶解した。温度を141℃に下げ、そして0.2mlの無水オクタン酸第一錫溶液 (0.2ml/トルエン1ml) を添加した。攪拌機を止め、そして141℃で3日間、ラクチドを重合させた。高度に膨潤したポリスチレンは攪拌機の停止後には表面に浮遊した。それより下方のポリラクチドの相を冷却し、そしてDSCによって検査した。このサンプルは低いT<sub>g</sub>、約35℃を有し、またそうでなくても明白な温度転移を欠いていた。圧縮成形したフィルムは透明で、無色で、かつ、非常に可撓性であった。これら結果はポリスチレンが結晶化生成を完全に阻止したことを意味している。

#### 実施例23B

実施例8Bのラクチド共重合体と実施例7Bで製造したL-ラクチド単独重合体20重量%をミルロールでブレンドした。単独重合体のサンプルをDSCで分析した (第11図参照)。ブレンドサンプルはDSCで検査したところ、59~63℃のT<sub>g</sub>と、150℃および166℃での強いT<sub>m</sub>を有していた (第12図参照)。フィルムはプレス後の冷却速度に依存して透明乃至僅かに曇っていた。急冷したサンプルは約80~90℃に加熱したときには容易に結晶化した。結果として、ブレンドの加熱撓み温度は実に高くなった。ブレンドは80~90℃で曇ったが、ブレンドしなかった90/10共重合体を撓ませるような加熱によっても撓むことがなかった。第6B表に示した引張データは配向してない圧縮成形フィルムについて得たものであり、同様にポリスチレンについて得たデータと比較されている。

第6B表：実施例23Bのポリラクチドのブレンドと結晶ポリスチレンとの比較

	実施例23B <sup>(a)</sup>	結晶ポリスチレン <sup>(a,b)</sup>
フィルム厚さ (ミル)	8	14
引張強さ、ASTM D882、1000psi	7.7	6.0
伸び、%、降伏まで	6.5	3.2
接線モジュラス、1000psi	323	267

(a) 薄いフィルム、未配向の、圧縮成形した試料

(b) メルトインデックス1.7

この実施例は共重合体の性質を改善してポリスチレンに似た有益な性質を具現化させるためには熔融ブレンドが優れた方法であるということを例証している。重合体とブレンドされるL-ラクチド (またはD-ラクチド) 系単独重合体の量が高くなると、加熱撓み温度が高くなるが、曇り度も増加する。従って、単独重合体の添加は透明度を維持しながらポリスチレンに似た性質を増加させるための別の方法と組み合わせられてもよい。

別の例として、重合体から製造したフィルムを配向することは引張性質を向上させる。8~10倍の延伸では、物理的性質はなお向上するが、材料は曇ってくる。従って、配向度は制御される必要があり、かつ、ポリスチレンに似た最適特性を達成するための他の性質改変方法と組み合わせられる必要がある。

#### 実施例24B~27B

実施例24B~27Bは制御された量の連鎖移動剤を用いてのラクチドの重合であり、グリコール酸のような連鎖移動剤を使用して分子量を制御できることを実証する。結果は第7B表に示されている。連鎖移動剤の量と重量平均分子量の逆数との間には直線に近い関係がある。好ましい連鎖移動剤は乳酸である。

第7B表：連鎖移動剤による

分子量制御

実施例No.	CTAのPPH <sup>(a)</sup>	M <sub>n</sub> <sup>(b)</sup>	M <sub>w</sub> <sup>(b)</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
24B	0.22	13,500	107,300	8.0
25B	0.45	12,800	66,700	5.2
26B	0.90	7,300	29,900	4.1
27B	1.80	4,700	13,900	2.9

(a) 重合用配合におけるラクチド100部に対するグリコール酸連鎖移動剤(CTA)の部数

(b) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー〔テトラヒドロフラン溶媒中で、23℃で、10<sup>6</sup>、10<sup>5</sup>、10<sup>4</sup>および10<sup>3</sup>アンヒストロム (anhstrom) カラム〕数平均分子量M<sub>n</sub>および重量平均分子量M<sub>w</sub>は単一分散ポリスチレン

標準と比較して算出した。

#### 実施例28B

実施例2Bのラクチド共重合体の4.0ミルの圧縮成形フィルムをASTM法によってバリヤフィルムとして評価した。結果は第8B表に示されている。ラクチド共重合体はポリスチレンよりもはるかに優れた、二酸化炭素および酸素に対するバリヤである。他の幾つかのバリヤフィルムと比較したとき、ラクチド共重合体は多数の包装分野にとって適切なバリヤフィルムであった。

第 8 B 表：気体透過性<sup>(a)</sup>

単位	ラクチド共 重合体実施 例2B	結晶ポリス チレン <sup>(b)</sup>	テレフ タレー ト	塩化ビニリデ ン／塩ビ共重 合体 <sup>(b)</sup>
$\infty/100$ 平方インチ/24時間/大気圧				
CO <sub>2</sub>	32.1	900	15~25	3.8~44
O <sub>2</sub>	19.9	350	6~8	0.8~6.9

(a) ASTM D 1434-75；実施例2Bは4.0ミルの圧縮成形フィルムであった。

(b) モダンプラスチック事典からの値

#### 実施例29B

実施例1B~6Bのラクチド共重合体の厚さ1/8インチのシートを石油エーテルと塩化メチレンの混合液中に一晩浸漬した。石油エーテル／塩化メチレンの70/30~60/40の比では、共重合体は沸騰水中に入れたときに発泡するものである。不規則ではあるが十分に発泡した発泡体が形成されるはずである。

#### 実施例30B

市販の結晶ポリエステル（タイプ210、ハンツマンケミカル社）と実施例8Bのラクチド重合体を溶融粘度について比較した。ポリスチレンのメルトインデックスASTM D1238（G）は標準荷重5kgを使用して200℃で1.6g/10分であった。ラクチド重合体のメルトインデックスは同一条件下で40~60g/10分であったが、160℃での値は8.0

第10B表 D,L-およびメソ-ラクチド重合体および共重合体の物理的性質の比較<sup>(a)</sup>

実施例No	重合体組成	弾性モジュラス 100psi	降伏点引張強さ 100psi	降伏までの伸び %	フィルム厚さ ミル	歪み速度 インチ/分
31B	D,L-ラクチド単独重合体	278	5.6	2.8	5~7	0.25
32B	メソ-ラクチド単独重合体	345	3.8	3.5	9	0.25
33B	L-／メソ-ラクチド90／ 10共重合体	190	7.9	3.8	12~15	0.25
34B	L-／D,L-ラクチド90／10 共重合体	323	8.6	4.6	4~6	0.25

(a) 圧縮成形したフィルム

本発明の第二の態様の組成物の総合的記述は式 I（式中、nは75~10,000の整数であり、そして $\alpha$ 炭素はD-またはL-どちらかの単位が優勢であるL-配置とD-配置の混合物である）の構造の重合した乳酸単位からな

g/10分であった。より詳細な溶融粘度の比較は2つの重合体の溶融粘度をインストロン細管粘度計で観測することによって得た。比較結果は第9図に示されている。押出および射出成形中に通常遭遇するせん断速度は約100~1000秒<sup>-1</sup>である。第9図のデータを検討することによって、160℃におけるラクチド重合体の溶融粘度は200℃におけるポリスチレンのそれに非常に良く似ていることがわかる。

上記結果はラクチド重合体がポリスチレンより低い温度で、非常に良く似た方法によって、溶融加工できることを示している。

#### 実施例31B~34B

精製した（再結晶化し、そして乾燥した）メソラクチド（メソD,L-ラクチド）の小規模な試験重合を、単独重合体および共重合体として行った。分子量はGPCによって求め、そしてD,L-ラクチドの同類物と比較した。結果は第9B表に提示されている。これら重合体を溶融プレスしてフィルムにし、それらの物理的性質を測定し比較した。それが第10B表に示されている。シート厚さおよび分子量の実験上の差異の範囲では、これら共重合体は実験誤差内で似ていた。メソラクチドの単独重合体はやや弱かった。

第 9 B 表：メソ-およびラセミ-ラクチド重合体および共重合体のGPC分子量の比較

実施例No	組成	残存 単量 体%	GPC $\times 10^{-3}$			
			Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
31B	D,L-PLA	—	97.5	341	757	3.49
32B	メソPLA	2.76	62.5	152	264	2.42
33B	90/10 L/メソ	1.67	29	142	301	1.67
34B	90/10 L/D,L	—	91.3	201	350	2.20

第10B表 D,L-およびメソ-ラクチド重合体および共重合体の物理的性質の比較<sup>(a)</sup>

実施例No	重合体組成	弾性モジュラス 100psi	降伏点引張強さ 100psi	降伏までの伸び %	フィルム厚さ ミル	歪み速度 インチ/分
31B	D,L-ラクチド単独重合体	278	5.6	2.8	5~7	0.25
32B	メソ-ラクチド単独重合体	345	3.8	3.5	9	0.25
33B	L-／メソ-ラクチド90／ 10共重合体	190	7.9	3.8	12~15	0.25
34B	L-／D,L-ラクチド90／10 共重合体	323	8.6	4.6	4~6	0.25

(a) 圧縮成形したフィルム

る環境下生分解性重合体を包含し、その重合体はポリスチレンの代替用に適している。重合体のD-およびL-単位は好ましくは、85~95重量部はL-ラクチドまたはD-ラクチドから、そして15~5重量部はD,L-ラクチ

ドから製造される。

ポリスチレンの性質により似た改善された性質をもつ環境下生分解性組成物は式I（式中、 $n$ は75～10,000の整数であり、そして $\alpha$ 炭素はDーまたはLーどちらかの単位が優勢であるLー配置とDー配置のランダム混合物である）の構造の重合した乳酸単位と、DーラクチドまたはLーラクチドのラクチド単独重合体との物理的混合のブレンドからなる。150～10,000の整数に等しい $n$ を有する組成物は強度と溶融加工性とが良くバランスされている。

第二態様の組成物を製造する方法についての一般的記述は触媒と混合し、加熱し、そしてLーラクチドまたはDーラクチド単量体およびD,Lーラクチド単量体を溶融することによってLーラクチド単量体またはDーラクチド単量体が85～95重量部の量でありD,Lーラクチド単量体が15～5重量部の量である均一溶液を生成し；その溶液を重合し；そして重合体を処理して、ポリスチレン代替用として適する重合体を製造するように、その諸性質を改質することからなる。組成物の諸性質は核剤を添加することにより、DーラクチドまたはLーラクチド単独重合体をブレンディングによって添加して物理的混合物を生成することにより；重合体を配向することにより；核剤およびDーラクチドまたはLーラクチド重合体をブレンディングによって添加することにより；核剤およびDーラクチドまたはLーラクチド重合体をブレンディングによって添加し、そして重合体を配向することにより；ポリスチレン代替向きに特性を調節するように連鎖移動剤を重合工程に添加し、高温で熱処理し、そしてDーラクチド、Lーラクチド、メソD,Lーラクチド、乳酸、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれた追加可塑剤を添加することにより調節されてもよい。単量体が可塑剤として選ばれる場合には、組成物中のポリラクチドを得るために使用されたものとは立体的に異なる単量体を添加することによって独特の組成物を得てもよい。同様に、重合体の重合中に得られるであろうものとは立体的に異なるオリゴマーの添加は独特の生成物をもたらす。カラー体質は重合を不活性雰囲気中でかつ好ましくは140℃以下の反応温度で遂行することによって排除できる。本発明の教示を知った後の当業者にとって明らかになるであろうような最適特性を得るためには上記処理の様々な組合せが使用できる。

上記第一の態様で認識することができるように、高量の単量体またはオリゴマーは有意な影響を与えることができる。この第二の態様においては、剛性を付与するには少ない量の単量体およびオリゴマーが好ましい。0.1～5%の量で存在する可塑剤が好ましい。通常、組成物は可塑剤を、重合条件または重合後に添加される量に依存する量で含有している。可塑剤として使用される追加単量体はDーラクチド、Lーラクチド、ソメD,Lーラク

チド、ラセミD,Lーラクチド、およびそれらの混合物からなる群から選ばれてもよい。ラクチドまたは乳酸のオリゴマーが添加されてもよい。組成物中の重合体用には選ばれるものとは立体的に異なる単量体またはオリゴマーの添加によって独特の組成物が得られる。

本発明の第二の態様によってさらに提供されるのは、熱可塑性組成物を本発明の生分解性組成物で置き換える方法である。この場合、熱可塑性組成物は第一の配向可能なポリスチレン単位からなり、この第一の重合体単位が、少なくとも5,000の未配向引張強さと少なくとも200,000の接線モジュラスを有する第二の配向可能な重合体によって置き換えられる；この第二の重合体は式I

（式中、 $n$ は反復単位の数であり、 $75 \leq n \leq 10,000$ の整数であり、そして $\alpha$ 炭素はDー単位またはLー単位どちらかが優勢であるLー配置とDー配置の混合物である）の構造のポリ乳酸単位からなり、この重合体はLーまたはDーラクチド85～95重量部とD,Lーラクチド15～5重量部から製造され、そしてラクチド、乳酸のオリゴマー、ラクチドのオリゴマー、およびそれらの混合物からなる群から選ばれた可塑剤0.1～5.0重量%によって可塑化されている。

本発明の組成物の均等物として意図されるものは他の物質を少量含有するものである。本発明に従って製造される組成物は望むならば、交叉結合剤、他の可塑剤、着色剤、充填剤などの添加によって、改質することができる。

ここでは組成物は溶融成形加工によって、使い捨て容器、食器、トレイ、プレート、飲用カップ、シングルサービングトレイ、注射器、医用トレイ、パッキングフィルムなどのような自己支持性構造を有する有効な製品に加工できる。この組成物は通常のポリスチレンの特性を有することが可能であるのでそれに取って代わることができる。それでいて環境中で分解するという点で有用である。この組成物は一度しか使用しない製品や捨てる迄の使用の予想寿命が短い製品に特に有効である。

### 第三の一般的態様

第三の態様はポリ乳酸（PLA）をポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、およびポリプロピレン（PP）とブレンドすることを開示する。この態様はポリ乳酸がそれら慣用熱可塑性樹脂と溶融混和性であるということ及びそれらの物理的性質に対する効果を開示するものである。

ここに開示された環境下分解性組成物は少なくとも一部分解性である。即ち、この組成物のポリ乳酸部分はブレンド中のより安定な部分に比べて比較的迅速に分解しブレンド材料の物理的劣化を生じさせる。例えば、組成物が小ドメインサイズの均一かつ均質なブレンドである場合、物理的劣化は元の成形品を破壊する。ここで、この組成物はその物理的劣化および崩壊が従来の非分解性プラスチックよりもはるかに急速であるので環境上許容

できる材料を提供する。さらに、この組成物のかなりの部分がポリ乳酸および／または乳酸由来ラクチドもしくはオリゴマーであることが可能であるので、少量部分のもっと遅く分解する熱可塑性残余（たとえばポリスチレン）だけが残る。この残余は大きな表面積を有するであろうので、成形品本体よりも速く分解することが期待される。

D-ラクチドはD-乳酸のジラクトンすなわち環状二量体である。同様に、L-ラクチドはL-乳酸の環状二量体である。メソD,L-ラクチドはD-乳酸とL-乳酸の環状二量体である。ラセミD,L-ラクチドはD-ラクチドとL-ラクチドの50/50混合物からなる。ここで単独で使用されるとき、用語「D,L-ラクチド」はメソD,L-ラクチドまたはラセミD,L-ラクチドを包含することを意図している。ポリ乳酸は上記の一つまたはそれ以上から製造されてもよい。

#### 実施例1C

最適混和性を決定するために、ポリスチレンとポリ乳酸を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ から溶液ブレンドし、そして溶液流延した。溶液流延フィルムは半透明であり、そして「非チーズ様」に見えた。サンプルは肉眼には均質に見え、そして割けることなく折曲げおよび取扱いに対して抵抗性であった。310倍の光学顕微鏡検査は $3\mu$ 以下の異質ドメインを示した。このブレンドは非常に混和性であるようであった。それは2年の間、不安定物質の「ブルーミング」に関する変化を示さず、しかも、その物理的性質は崩壊の徴候を示さなかった。

#### 実施例2C

ポリプロピレン8525（ハーキュリーズ）を同様にブラベンダー（Brabender）で400°Fでポリ乳酸と熔融ブレンドした。用意したPP/PLAの比は対照用100/0と、90/10と、75/25であった。

#### 実施例3C～5C

熔融ブレンドをポリ乳酸とポリスチレンとから製造した。高分子量ポリスチレン（ピコラスチックE-125、ハーキュリーズ）および低分子量ポリスチレン（ピコラスチックD-100）の両方について試験した。さらに、汎用ポリスチレン〔ハンツマン（Huntsman）ポリスチレン208〕、結晶ポリスチレンも使用した。これらはブラベンダーで325°Fでポリ乳酸と様々な比率で混合された。

ハンツマン208汎用ポリスチレンについては、使用したポリスチレン／ポリ乳酸の比は対照用の100/0と、90/10と、75/25であった。

#### 実施例6C～7C

2つのタイプのポリエチレンテレフタレート（グッドイヤー社の「クリアスタッフ」と、イーストマン社のコダパックTN-0148）を使用した。これらを90℃で一晩乾燥し、そしてブラベンダーで525°Fで数分間でポリ乳酸と熔融ブレンドした。ポリ乳酸は熔融粘度を低下させた。

#### 実施例8C～16C

実施例2C～7Cからのポリプロピレン、汎用ポリスチレン、およびポリエチレンテレフタレート（イーストマン社製）について対照物およびブレンド物をアッペイ錬磨機で錬磨し、そして約5ミルのフィルムに圧縮成形した。ポリプロピレンーポリ乳酸フィルムは約400°Fで成形され；ポリスチレンーポリ乳酸フィルムは250～300°Fで得られ；ポリエチレンテレフタレートーポリ乳酸フィルムは約525°Fで成形された。それらを相対湿度50%および23℃で24時間コンディショニングした後にインストロンで試験した。対照物も同様に処理した。圧縮成形フィルムのサンプルを耐候性について評価するためにアトラス社製ウェザロメーターにセットした（日照で102分と雨で18分のサイクル）。これら実施例の結果は第1C表に示されている。

#### 実施例17C～19C

ポリ（D,L-乳酸）を使用して100%ポリ乳酸のサンプルを3つ、上記のように、但し10～15ミルのフィルム厚さで製造した。試験を下記実施例20C～27Cと同じように実施した。但し、第二サンプルは72°Fで50%の相対湿度に82時間曝した後に試験した。

#### 実施例20C～27C

高密度ポリエチレンHDPE（0.960g/cc）とポリ乳酸をブラベンダープラスチコーダーで151℃で10分間熔融ブレンドした。高密度ポリエチレン／ポリ乳酸のブレンド比は対照用の100/0と、80/20と、50/50を使用した。各々につきサンプルを2つ製造した。ブレンドをアッペイ錬磨機で錬磨し、そして10～15ミルのフィルムに圧縮成形した。フィルムは51分間の炭素アーク光と9分間の散水に設定したアトラス社製ウェザロメーターで試験した。温度は周囲温度から140°Fまで変動させた。サンプルに対して、引張強さ、降伏までの伸び試験および引張破損の等級付けを実施し、そして第2C表に示した。

#### 実施例28C～33C

低密度ポリエチレンLDPE（0.917g/cc）とポリ乳酸をブラベンダープラスチコーダーで151℃で10分間熔融ブレンドした。低密度ポリエチレン／ポリ乳酸のブレンド比は対照用の100/0と、90/10と、50/50を使用した。各々についてサンプルを2つ製造した。サンプルを実施例20C～27Cの場合と同じように処理し試験した。結果は第2C表に示されている。

#### 実施例34C

機械的攪拌機と窒素入口および出口を装備した500mlの三つ口丸底フラスコに、180.7gのL-ラクチドと、40.2gのラセミD,L-ラクチド（両方とも、ボリンガー・アンド・インゲルハイム製のグレードS）を装填した。フラスコの内容物を窒素掃引下で110℃に加熱してラクチドを熔融し、そして20.1gのポリスチレン（アモコR3、メルトインデックス3.5g/10分）を加えた。一晩攪拌し加熱を185℃に上げる間に、ポリスチレンは高度に膨



潤し、そして部分溶解した。温度を141℃に下げ、そして0.2mlの無水オクタン酸第一錫溶液(0.2ml/トルエン1ml)を加えた。攪拌機を止め、そしてラクチドを141℃で3日間重合させた。高度に膨潤したポリスチレンは攪拌機が停止した後は表面へと浮遊した。それより下方のポリラクチド相を冷却し、そして示差走査熱量計(DSC)によって試験した。サンプルは約35℃の低T<sub>g</sub>を有しており、そしてそうでなくても明白な温度転移を欠いていた。圧縮成形フィルムは透明、無色で、かつ非常に可撓性であった。これら結果はポリスチレンがこれら条件下での結晶化生成を完全に阻止したことを表わしている。

#### 実施例35C

ポリ乳酸と結晶ポリスチレンをミルロールでブレンドした。このブレンドはポリ乳酸中に分散されたポリスチレンの優れた混和性を提示した。従って、5重量%のポリスチレンが170℃で2本ロールミルで90/10比のL-ラセミD,L-ラクチド共重合体の中に分散された。この材料は熱分析によって曇りを生じ、かなりの結晶化度を示した。この実施例はこれら条件下でポリスチレンが容易にポリ乳酸に結晶化を誘発させることを実証している。この材料の熱分析(第13図参照)はこの材料が加熱され冷却されたときにさえ結晶質を維持することを表している。

実施例34Cおよび35Cはここで環境下非分解性プラスチックとブレンドしたポリ乳酸が混合またはブレンドに使用された技術に依存して混合物に最終性質をもたらすことができるということを例証している。

全てのタイプのブラベンダー溶融ブレンドは10μ以下の小さな異質粒子サイズを示した。引張強さは模擬屋外暴露の前および後に測定した。アトラス製ウェザロメーターで1248時間(52日)経過後には、全てのポリプロピレンサンプルは白化し、極めて脆く、そして試験不可能になっていた。ポリプロピレンサンプルは第1C表に示されているように短い間隔で再試験した。アトラス製ウェザロメーターでの約300時間の屋外暴露で、サンプルは有意な環境下分解を示した。

ポリ乳酸によるポリスチレンブレンドは300時間の模擬屋外暴露後に見られた環境下分解を示した。ポリエチレンテレフタレートブレンドも約300時間で目に見えて環境下分解を生じた。

第2C表: ポリエチレン(PE)、ポリ乳酸(PLA)、およびそれらのブレンドの、ウェザロメーター暴露の前後の物理的性質

材料 <sup>(a)</sup>	材料ブレンド比 <sup>(b)</sup> 重合体/PLA	ウェザロメーター暴露 時間 <sup>(c)</sup>	引張強さ psi	降伏までの伸び <sup>(d)</sup> %	引張破損 のタイプ
100% PLA <sup>(e)</sup>	0/100	0	6,030	2.2	脆性
100% PLA	0/100	0 <sup>(f)</sup>	5,670	2.1	脆性
100% PLA	0/100	82	脆くて試験できず	--	脆性

第1C表: 促進屋外暴露<sup>(a)</sup>の前および後のフィルムの引張強さ

材料のブレンド比	引張強さ <sup>(b)</sup> /伸び%		
	前	310時間後	400時間後
100/0 PP/PLA <sup>(c)</sup>	1665/61	585/1.6	494/1.7
90/10 PP/PLA	1568/51	954/3.2	346/--
75/25 PP/PLA	1124/14	370/1.1	254/1.0
100/0 PP/PLA <sup>(d)</sup>	3200/2.0	1066/1.0	--
90/10 PP/PLA	2350/2.0	582/1.0	--
75/25 PS/PLA	1493/1.6	484/1.0	--
100/0 PET/PLA <sup>(e)</sup>	3036/--	3509/3.0	--
90/10 PET/PLA	2147/--	1378/3.0	--
75/25 PET/PLA	2743/--	2041/3.0	--

(a) ウェザロメーター、日照102分と雨18分のサイクル

(b) インストロンで0.05インチ/分

(c) ハーキュリーズポリプロピレン 825

(d) ハンツマン 208

(e) テネシーイーストマンコダバックTN 0148

ポリ乳酸、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンおよびそれらのブレンドを模擬屋外暴露の前および後で物理的強度について試験し、結果を第2C表に示した。

55

56

材料 <sup>(a)</sup>	材料ブレンド比 <sup>(b)</sup> 重合体/PLA	ウェザロメーター暴露 時間 <sup>(c)</sup>	引張強さ psi	降伏までの伸び <sup>(d)</sup> %	引張破損 のタイプ
100% HDPE <sup>(g)</sup>	100/0	0	3,540	8	延性
100% HDPE	100/0	233	1,400	1	脆性
HDPE/PLA	90/10	0	3,480	7	延性
HDPE/PLA	90/10	233	1,720	1	脆性
HDPE/PLA	80/20	0	3,180	4	脆性
HDPE/PLA	80/20	125	2,150	2	脆性
HDPE/PLA	50/50	0	2,720	2	脆性
HDPE/PLA	50/50	233	脆くて試験できず	—	脆性
100% LDPE <sup>(h)</sup>	100/0	0	1,320	80	延性
100% LDPE	100/0	125	1,250	67	延性
LDPE/PLA	90/10	0	1,190	31	延性
LDPE/PLA	90/10	125	855	14	延性
LDPE/PLA	50/50	0	1,160	4	延性
LDPE/PLA	50/50	125	脆くて試験できず	—	脆性

a) 圧縮成形フィルム、10～15ミル厚さ

b) プラベンダープラスチックコーダーで151℃で10分間熔融ブレンド

c) 各1時間サイクル当り炭酸アーク光51分と散水9分。周囲温度～140°Fで変動

d) 歪み曲線の最大における伸び

e) ポリ(D,L-乳酸)、 $[\eta] = 1.16 \text{ dl/g}$ 、25°C、THF

f) 相対湿度50%、72°Fに82時間暴露後

g) 高密度ポリエチレン、密度0.960g/cc、メルトインデックス0.6g/10分

h) 低密度ポリエチレン、密度0.917g/cc、メルトインデックス0.25g/10分

ポリ乳酸およびそのブレンドは純な低密度または高密度ポリエチレンよりもはるかに環境下分解性であった。高密度ポリエチレンサンプルは重量損失なしで実質的に分解したが、高密度ポリエチレン-ポリ乳酸ブレンドは重量損失を示した。特に、顕微鏡検査はポリ乳酸がフィルムの表面に露出していることを示した。顕微鏡検査によって示されるように高密度ポリエチレンは化学作用光に暴露されることによって分解した。

全てのサンプルで、ポリ乳酸の割合が増加すると模擬屋外暴露の前および後の引張強さが減少した。ポリ乳酸の導入はポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、および高密度および低密度ポリエチレンのブレンド物での速い分解を誘発させた。多分、化学作用光ならびにポリエステル加水分解が重合体を分解させる。ブレンド中の小さなサイズの球形の微細異質ドメインは疑いもなくポリ乳酸であり、それは大抵は埋め込まれている。従って、ポリ乳酸の加水分解はゆっくりである。加水分解による速い分解はポリ乳酸の位置を制御することによって達成できる。転じて、これは熔融ブレンド中のブレンドのレオロジーに関係する。分散された異質ドメインの小さなサイズは混合重合体の良好な混和性を意味している。

光が排除されている模擬埋立地においては、対照物もブレンド物もはるかに遅い分解速度を示した。加水分解だけでは、ポリ乳酸サンプルはゆっくり白化し、他方、ブレンドは試験した期間では定性的に変化しなかった。

逆に、たとえば、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、高密度および低密度ポリエチレンを使用時の混和性ブレンドを生成するためのポリ乳酸への少量の非分解性熱可塑性樹脂の添加はポリ乳酸の分解速度を遅延させる。好ましい組成範囲はポリ乳酸80～99重量%である。

一般的に記述すると、この環境下分解性組成物はポリ乳酸（ポリラクチド）と、エチレンテレフタレートの重合体、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキルの重合体または共重合体、およびそれらの物理的混合物からなる群から選ばれた重合体との物理的混合のブレンドからなる。その他の可能な組成のブレンドは下記の本発明の方法の態様の記述中に列挙されている。

ブレンドは好ましくは、式 I（式中、 $n$  は 75～10,000 の整数である）のポリ乳酸と；ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、およびポリプロピレンからなる群から選ばれた重合体との物理的混合を使用するが、その他の組成物もさらに後述されている。好ましい組成物はポリ乳酸が組成物の 5～50 重量%を構成するものである。好ましい組成物は 10～20 重量%のポリ乳酸含量を有する。

添加重合体を成す上記群から選ばれる重合体は単独でまたは組合せて使用できる。群は上記のものに制限されるものはない。何故ならば、他のタイプの重合体もポリ乳酸と混和性であると認められるからである。これらは

エチレン、プロピレン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、メタクリル酸アルキル、およびアクリル酸アルキルの群から成る重合体および共重合体を包含する。ここで使用される用語「共重合体」は列挙された群の中の単量体の混合物から製造された重合体を包含する。上記群の重合体および共重合体の物理的混合物も同様に本発明に有効である。

第三の態様はさらに、組成物の製造方法を提供する。その方法はポリ乳酸を用意し；エチレンテレフタレート10の重合体、スチレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキルの重合体または共重合体、およびそれらの物理的混合物からなる群から重合体を選び；そして重合体をブレンドすることを含む。ブレンドはミルロール上での溶融ブレンドによってもよいし、または押出機中での配合によってもよいし、またはその他の機械的手段によってもよい。用意するポリ乳酸は好ましくは式Iを有する。

それはさらに本発明の組成物を製造する方法を提供する。その方法はD-ラクチド、L-ラクチド、メソD,L-ラクチド、ラセミD,L-ラクチド、およびそれらの混合物からなる群から選ばれたラクチドを用意し；スチレン、エチレン、エチレンテレフタレート、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキルの重合体または共重合体、およびそれらの物理的混合物からなる群から重合体を選ぶことを含む。20 選ばれたラクチドと重合体を混合し、そして加熱してラクチドを溶融し、かつ重合体を少なくとも部分的に溶解する。最後に、ラクチドを少なくとも部分的に重合してポリラクチドと未重合ラクチド単量体と選択重合体とのブレンドを得る。好ましくは、重合はラクチドの残存量を監視し、そして重合を所定レベルで停止することによって制御される。望むならば、重合は完了まで行ってもよい。第一の一般的態様において教示した様に、所望の特性を得るために可塑剤として追加のラクチド単量体、乳酸、ラクチドオリゴマー、乳酸オリゴマー、およびそれらの混合物を可撓性生成量で添加することができる。

ポリ乳酸と添加重合体の割合はそれらの相互溶解度に依存して広範囲で変動可能であることが当業者には明らかになる。溶解度は転じて混合の完全性および混合温度によって変動する。ポリ乳酸と添加重合体の両方を相互溶剤溶液に入れることで両者は均一になるであろうが、溶剤の使用は多くの商業的方法にとって実際的ではない。ミルロールまたは押出機上での溶融ブレンドのような物理的混合はより実際的であるが、均一性を達成するには制御されなければならない。すなわち、所望の均一性を達成するには高いせん断力が必要である。均一混合をもってさえ、異なる重合体は混和性ではないかも知れない。すなわち、それらは例えば10~100  $\mu$ サ

イズまたはそれ以上の比較的大きな異質ドメインに分かれるかも知れない。これは「チーズ様」混合物または劣った諸性質を有するブレンドを生じる。驚異的なことはポリ乳酸が極性および無極性重合体のどちらをも含めて広く様々な他の重合体と混和性で容易にブレンドするということである。

ポリ乳酸とその他の重合体との溶融ブレンド温度はポリ乳酸と一つ又はそれ以上の添加重合体との割合に合わせるように変動可能である。低い温度では、溶解度が十分でないかも知れないが、温度が高過ぎると、混合物の分解の原因になるであろう。一般的な温度範囲は100~220℃であり、そして好ましい範囲は130~180℃である。同等に有意なのは異なる重合体成分の溶融粘度である。分子量が増大すると、粘度が鋭く増加する。ポリ乳酸と添加重合体（単数又は複数）の割合、温度、混合のタイプおよび時間、および分子量を制御することによって、広範囲の混合物を得ることができる。従って例えば、ポリ乳酸は添加重合体（単数または複数）の中に分散できる。またはその逆も可能である。そして分散相のサイズおよび幾何学は非常に多様であり、様々な直径または長さの離散球体からストランドにまで及ぶ。これは物理的性質および環境中での分解時間について広い寛容度を生じさせる。ポリ乳酸対選択重合体の重量%比は99:1から1:99まで可能である。

ラクチド単量体が添加重合体を溶解するのに使用されるラクチドが実質的に重合される場合には、混合および重合の温度は相互溶解性とラクチドの反応性との間でバランスされなければならない。高い温度は一般に低い分子量のポリ乳酸を生じさせる。本発明のさらに別の態様は上記のように分散相の幾何学上の多様性を達成するために或る温度で混合し別の温度で重合することである。

ここでは組成物は溶融成形加工によって自己支持性構造を有する有効な製造品たとえば使い捨て容器、食器、トレー、プレート、飲用カップ、シングルサービングトレー、注射器、医用トレー、パッキングフィルムなどに加工することができる。この組成物は通常のプラスチックの特徴を有することが可能であるのでそれらを置き換えながら環境中で分解するという点で有用である。この組成物は特に、一回しか使用しない製品や捨てる前の使用の予想寿命が短い製品に有効である。

#### 第四の一般的態様

本発明の第四の態様には、弾性体的でありポリ乳酸と溶融混和性である耐衝撃性向上剤が含まれる。「溶融混和性」は、第三の一般的態様において述べたようにポリ乳酸と均一に混合できる全ての重合体を意味する。この混合は実質的に均質ブレンドを生じさせるであろう。

ここに開示されている環境下分解性組成物は少なくとも部分分解性である。すなわち、この組成物中のポリ乳酸部分はブレンド中のより安定な部分に比べて比較的急速に分解し、そしてブレンド材料の物理的劣化を引き起こ

す。たとえば、組成物が小さなドメインサイズをもった均一かつ均質なブレンドである場合には、物理的劣化は元の成形品を破壊する。ここでは、組成物はその物理的劣化および崩壊が従来の非分解性プラスチックよりも遥かに急速であるので環境上許容できる材料を提供する。さらに、組成物の主要部はポリ乳酸、および／または乳酸由来ラクチドもしくはオリゴマーであるので、より遅く分解するエラストマー残余（たとえばセグメントポリエステル）の少量部だけが残る。この残余は高い表面積を有しており、成形品本体よりも速く分解することが期待される。

下記実施例はポリ乳酸（PLA）に、ハイトレル（Hytre 1）™ すなわち、ポリエチレンテレフタレート（PET）の硬質結晶質セグメントとポリエーテルグリコールの軟質鎖セグメントのブロック共重合体であるセグメントポリエステルをブレンドすることを示す。それはポリ乳酸がこのエラストマーと熔融混和性であるということとその物理的性質に対する効果を示している。

D-ラクチドはD-乳酸のジラクチドすなわち環状二量体である。同様に、L-ラクチドはL-乳酸の環状二量体である。メソD,L-ラクチドはD-ラクチドとL-ラクチドの50/50混合物からなる。ここで単独で使用する時用語「D,L-ラクチド」はメソD,L-ラクチドまたはラセミD,L-ラクチドを包含することを意図している。ポリ乳酸は上記の一つまたはそれ以上から製造されてもよい。

#### 実施例1D

ハイトレル™ セグメントポリエステル無しのポリ乳酸共重合体を、米国出願第229,939号の第二の一般的態様の実施例1Bの手順を使用して製造し、そしてアイゾット衝撃強さについて試験した。結果は第1D表に示されている。さらに比較のために、第二の一般的態様の第1B表には別の比率のL-ラクチド対D,L-ラクチドについてのアイゾット衝撃強さが列挙されている。

#### 実施例2D

三つ口の250mlの丸底フラスコの中に10.96gのD,L-ラクチド、108.86gのL-ラクチド、および5.27gのハイトレル™ 4056セグメントポリエステル（デュボン、熱可塑性弾性体）を秤量して装填した。ハイトレル4056セグメントポリエステルは、ショアDジュロメーター、低い曲げモジュラス、高い熔融粘度、メルトインデックス7、比重1.17、融点334°F、ビカー軟化温度234°F、および押出温度340°F〜400°Fを有するポリエステルエラストマーである。フラスコに機械攪拌機と窒素入口および出口を取りつけた。油浴によって内容物を加熱した。ハイトレル™ セグメントポリエステルは170℃で熔融ラクチド中に溶解した。10mlのオクタン酸第一錫を60mlのトルエン中に溶解し、そして10mlをトルエン中に蒸留することによって触媒溶液を調製した。触媒溶液の100μl部を、ラクチドとハイトレル™ セグメントポリエステルの溶液

の中に注入した。混合物を窒素下で155℃で約64時間攪拌した。

粘度は鋭く増加し、そして混合物は曇った。この生成物は強靱でかつ不透明であった。155℃で8〜9ミルの厚さのフィルムに圧縮成形し、引張性質を測定し、それを第1D表に示した。

厚さ1/8インチの平板に圧縮成形し、そしてそれらのアイゾット衝撃強さを2ポンドのペンダルを使用して測定した。結果第1D表に報告されている。それらデータはハイトレル™ セグメントポリエステル無しの実施例1Dの同類のポリラクチド共重合体のデータおよび中耐衝撃性ポリエステルと呼ばれているもののデータ、実施例7Dと比較されている。

#### 実施例3D

ハイトレル™ セグメントポリエステルを削除して実施例2Dに似た方法によって1.0mlの触媒溶液を使用して80.0gのL-ラクチドと202.3gのラセミD,L-ラクチドを共重合した。このラクチド共重合体は透明無色であった。別の重合では、104.0gのL-ラクチドを、触媒100μlを使用して、熔融重合した。重合体（L-PLA）は白色、結晶質であり、そして叩くと容易にクレイズを生じた。

電気加熱2本ロールミルを375°Fに加熱してから、8.4gのハイトレル™ セグメントポリエステルと19.2gのL-PLAのロールで合わせた。これに172.4gのラクチド共重合体を添加した。この混合物は容易にブレンドした。これをロールから取り出し、実施例2Dと同じように成形し試験した。データは第1D表に報告されている。

#### 実施例4D

実施例3Dのラクチド共重合体80gと、実施例3DのL-PLA 10gと、ハイトレル™ 4056セグメントポリエステル10gを先の実施例3Dに記載の如く2本ロールミルでブレンドした。このブレンドを先のように試験し、そのデータを第1D表に報告した。

#### 実施例5D

実施例3Dのブレンド100gをさらに20gのハイトレル™ 4056セグメントポリエステルとブレンドした。この混合物はロール上で容易に混合され、そして明らかに完全に混和性であった。物理的性質を先に記載の如く測定し、そして第1D表に報告した。

#### 実施例6Dおよび7D

代表的な結晶ポリエステルと中耐衝撃性ポリスチレンを試験し、そして比較対照のために使用した。

上記結果はポリラクチドが耐衝撃性を改質されることができていることを明確に表わしている。ブレンドは結晶ポリスチレン対照より有意に高いアイゾット衝撃強さをもたらした。かつ中耐衝撃性ポリスチレンに比べてやや低いまたは同等の衝撃強さを与える。当業者は、第1D表の衝撃強さのデータが更に耐衝撃性向上剤の量及びタイプの

最適化によって改善できるということを認識するであろう。

ポリラクチドは上記第三の一般的態様において、他の多数の化合物および熱可塑性樹脂とブレンド混和性であることが示されているので、ポリラクチドの耐衝撃性を改質する方法は包括的にはポリラクチドと、ブレンド混

第1D表：耐衝撃性を改質したポリ乳酸の物理的性質の比較

実施例 No.	組成(重量%)			引張強さ psi <sup>(b,c)</sup>	伸び %	接線モジュラス psi	アイゾット衝撃強さ ft-lb/in <sup>(e)</sup>
	ラクチド 共重合体	L-ラクチド 単重合体	ハイトレ <sup>TM</sup> L <sup>(a)</sup>				
1D	80 <sup>(d)</sup>	20	0	7,667	3.4	322,679	0.3~0.4
2D	95.8 <sup>(e)</sup>	0	4.2 <sup>(f)</sup>	8,636	3.1	359,409	0.40
3D	86.2 <sup>(g)</sup>	9.6	4.2 <sup>(h)</sup>	7,823	3.1	346,502	0.51
4D	80.0 <sup>(g)</sup>	10.0	10.0 <sup>(h)</sup>	---	---	---	0.53
5D	71.2 <sup>(g)</sup>	7.9	20.9 <sup>(h)</sup>	---	---	---	0.61
6D <sup>(i)</sup>	0	0	0	6,118	3.2	267,245	0.18
7D <sup>(i)</sup>	0	0	0	6,090	4	---	0.7

(a) デュボンハイトレ<sup>TM</sup> 4056、熱可塑性ポリエステルエラストマー

(b) ASTM D882、フィルム厚さ7~15ミル

(c) 圧縮成形した試料

(d) 対照、90/10のL-D/L-ラクチド共重合体

(e) 91/9のL-D/L-ラクチド共重合体

(f) 170℃での重合の前にラクチド単量体中にハイトレ<sup>TM</sup>を溶解

(g) 80/20のL-D/L-ラクチド共重合体

(h) 185~190℃での2本ロールミルによってブレンド

(i) 対照、結晶ポリスチレン、メルトインデックス1.7

(j) 対照、中耐衝撃性ポリスチレン

この組成物は押出や成形のような通常の方式によって溶融加工できる有効な熱可塑性材料である。

ブレンドは好ましくは、式I（式中、nは75~10,000の整数である）のポリ乳酸と、セグメントポリエステルからなる重合体との物理的混合物を使用する。有効な組成物はポリ乳酸が組成物の50~99重量%を成すものである。好ましい組成物は70~80重量%のポリ乳酸含量を有する。

組成物を製造するための一般的方法の2つの態様は

(1) セグメントポリエステルのような改善された耐衝撃性を付与するブレンド混和性重合体をPLAと溶融ブレンドすること、および(2) ハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルがPLA中に溶解されている実施例2DにおけるようにPLA重合時に溶液ブレンドすることである。用意されるポリ乳酸は好ましくは式Iを有する。望むならば、ラクチド単量体、乳酸オリゴマー、乳酸、およびそれらの混合物からなる群から選ばれる可塑剤を可撓性生成量でブレンドに添加してもよい。可塑剤の添加は上記の第一、第二、および第三の態様で述べたように付随の独特の物理的性質を付与するであろう。

ハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステル/ポリ乳酸混合物の顕微鏡検査は分散されたハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルが数μ以下のサイズの小さな球状ドメインで

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

和性である弾性体との混合物に及ぶ。また当業者には、第1D表のデータはブレンドが圧縮形成ではなく射出成形されたとき改善されるだろうことが確認されるであろう。何故ならば、後者はしばしば試料の配向およびその結果としての衝撃強さの十分な改善を包含するからである。

る。

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

存在していることを示していた。これらドメインのサイズは混合の時間、速度、および温度のような混合条件によって調節できる。

従って、たとえば、ポリ乳酸に添加された重合体（単数または複数）は一般に10μ未満の小さな異質ドメインサイズを有しているべきであり、そして顕微鏡的であることができるか、またはポリ乳酸中に溶解することができる。加えて、この耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない。

特定の理論に固定するつもりはないが、本発明はポリ乳酸と混和性の熱可塑性弾性体であることから亀裂防止体として作用するハイトレ<sup>TM</sup>セグメントポリエステルの均一混合顕微鏡的ドメインを含有するポリ乳酸の連続マトリックスを提供すると考えられる。

この目的のためには、耐衝撃性向上剤は弾性体的でなければならない、そしてポリ乳酸中に分散異質相として均一に結着されていなければならない。添加重合体すなわち耐衝撃性向上剤はこの弾性挙動を達成するために熱可塑性弾性体または交叉結合したゴムであってもよい。例は天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合体である。

水中に5分間浸漬した材料の試験においては、この材料は水に曝さなかった材料に比べて脆化していた。更に水は酸性に転じており、そのことはポリ乳酸が乳酸に分

解したことを意味している。さらに、ポリ乳酸単独ではハイトレル™ セグメントポリエステル/ポリ乳酸混合物よりも速く分解したようであった。従って、ハイトレルセグメントポリエステルはポリ乳酸の分解速度を遅延させるためにも使用できる。

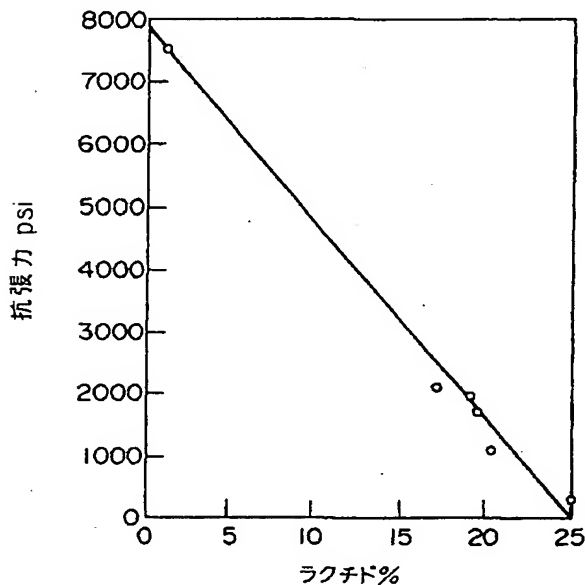
改善された混和性を達成するために上記成分と混和性である第三成分を添加することができる。従って、ポリ乳酸と耐衝撃性向上剤とが劣った混和性を有する場合には、混和性改善のために第三成分を添加してもよい。第三成分が他の2つの成分とそれぞれに混和性であり、そして他の2つの成分すなわちポリ乳酸と耐衝撃性向上剤が非常に不混和性である場合には、通常、この第三成分が添加される。これはポリ乳酸と弾性体的耐衝撃性向上

剤との間の界面結合を増大させることにより作用する。しかしながら、驚異的なことはポリ乳酸と他の重合体タイプ（極性でも無極性でも）との混和性の寛容度が高いことである。これは第三の一般的態様にも引用できる。

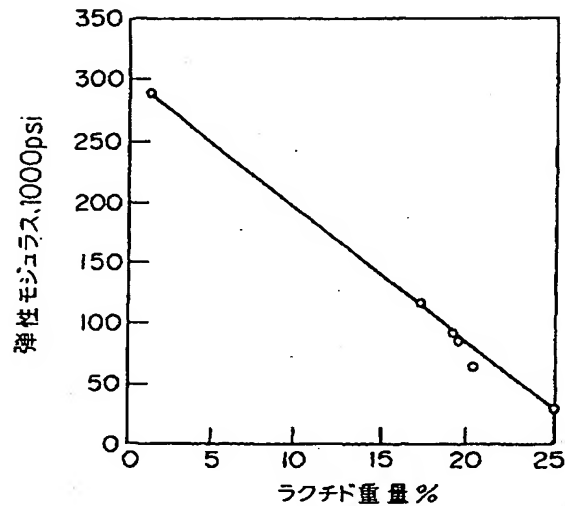
ここでは組成物は熔融加工によって有効な製品、たとえば容器、食器、トレー、プレート、飲用カップ、シングルサービングトレー、注射器、医用トレーなどに加工できる。この組成物は特に、使い捨てにする、一回しか使用しない製品や短い使用寿命の製品に有効である。

10 以上、本発明を様々な具体的実施例および態様を参考に記述したが、本発明はかかる例示した実施例や態様に限定されるものではなく、請求の範囲内で様々な実施できることが理解されよう。

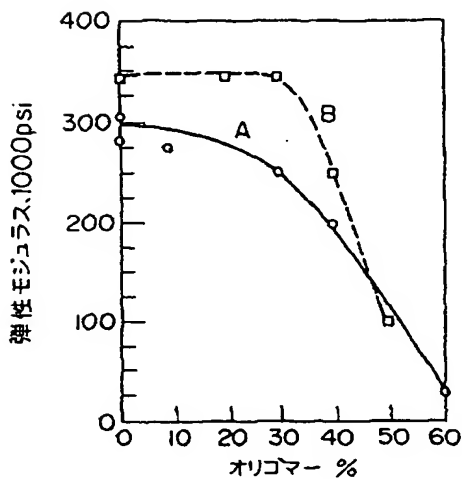
【第1図】



【第2図】

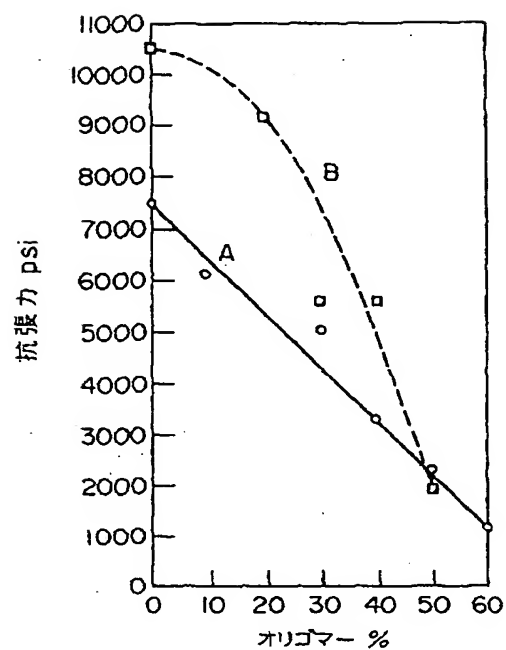


【第4図】

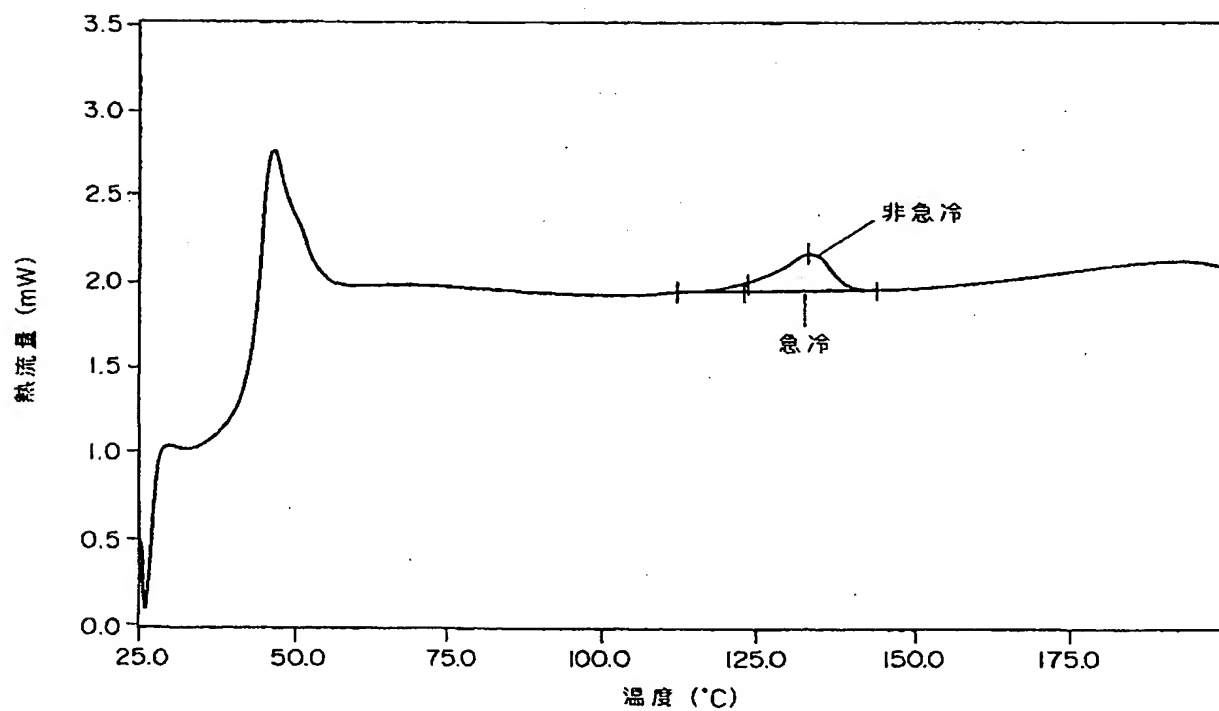




【第3図】

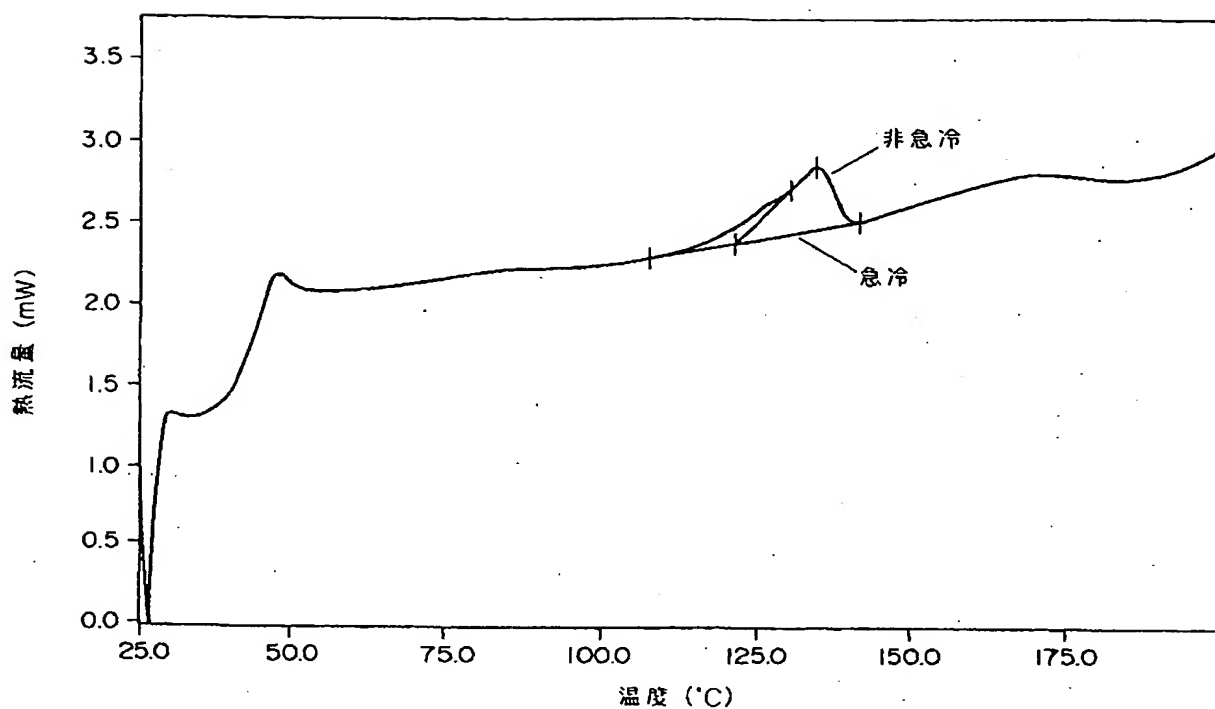


【第5図】



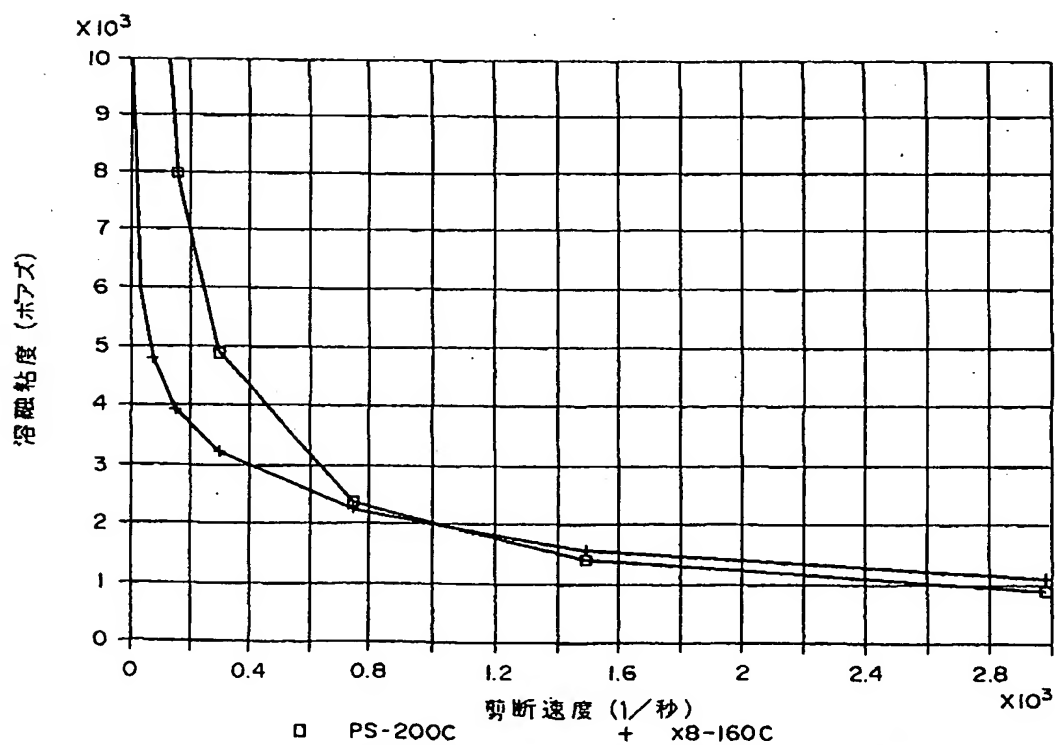
アニールしていない90/10-L-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体のDSC

【第6図】



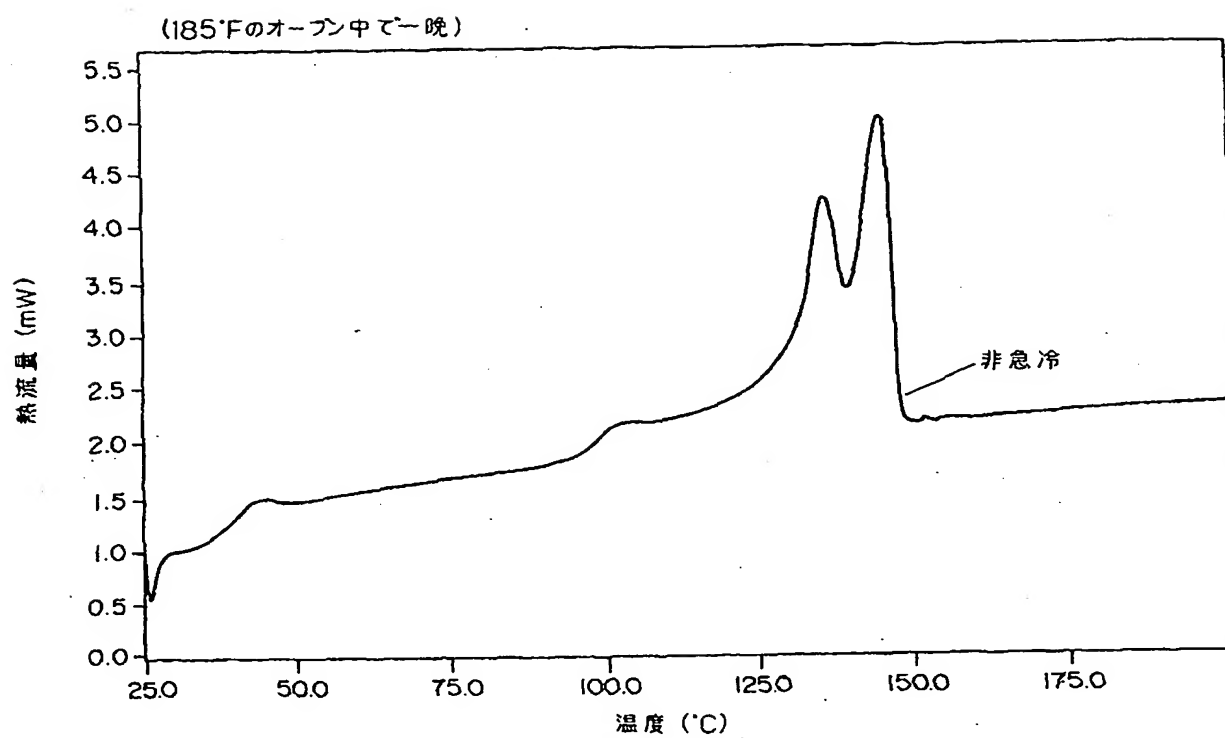
第1図の試料の、70°Cで100分後のDSC

【第9図】



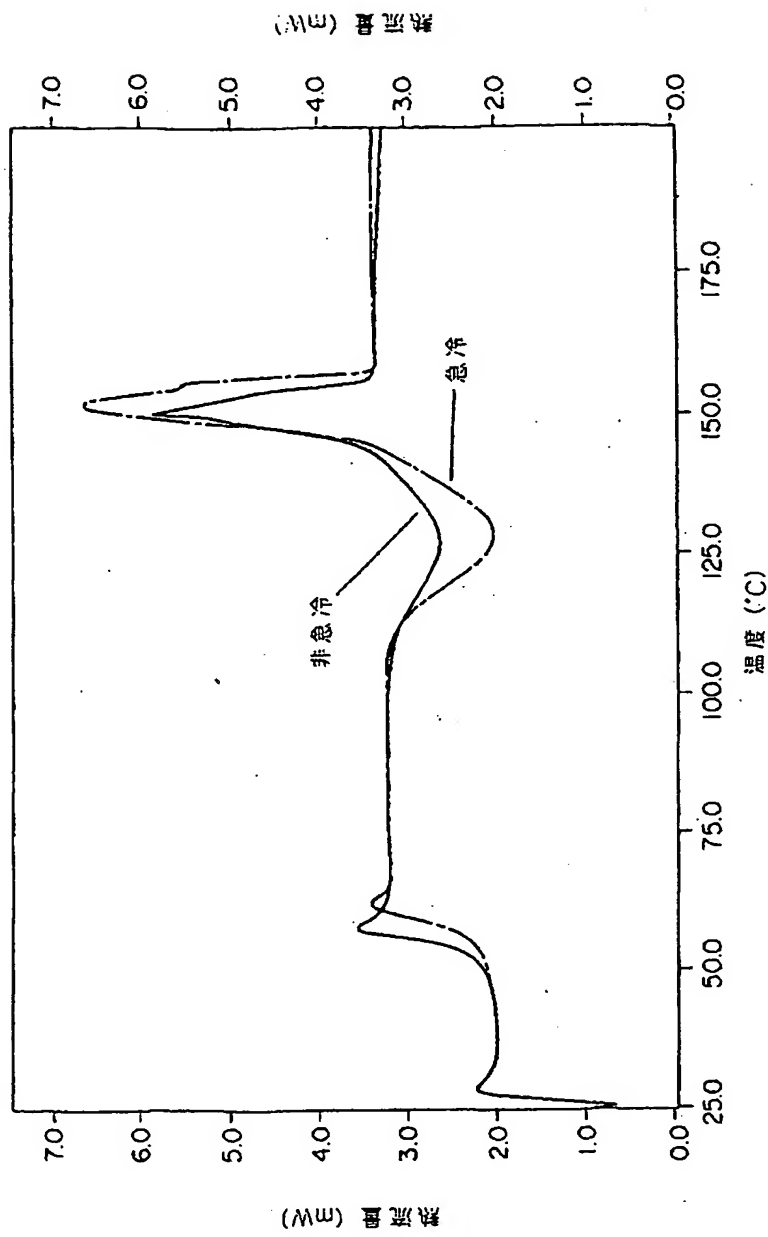
実施例8のラクチド重合体と、ポリスチレンとの熔融粘度の比較

【第7図】



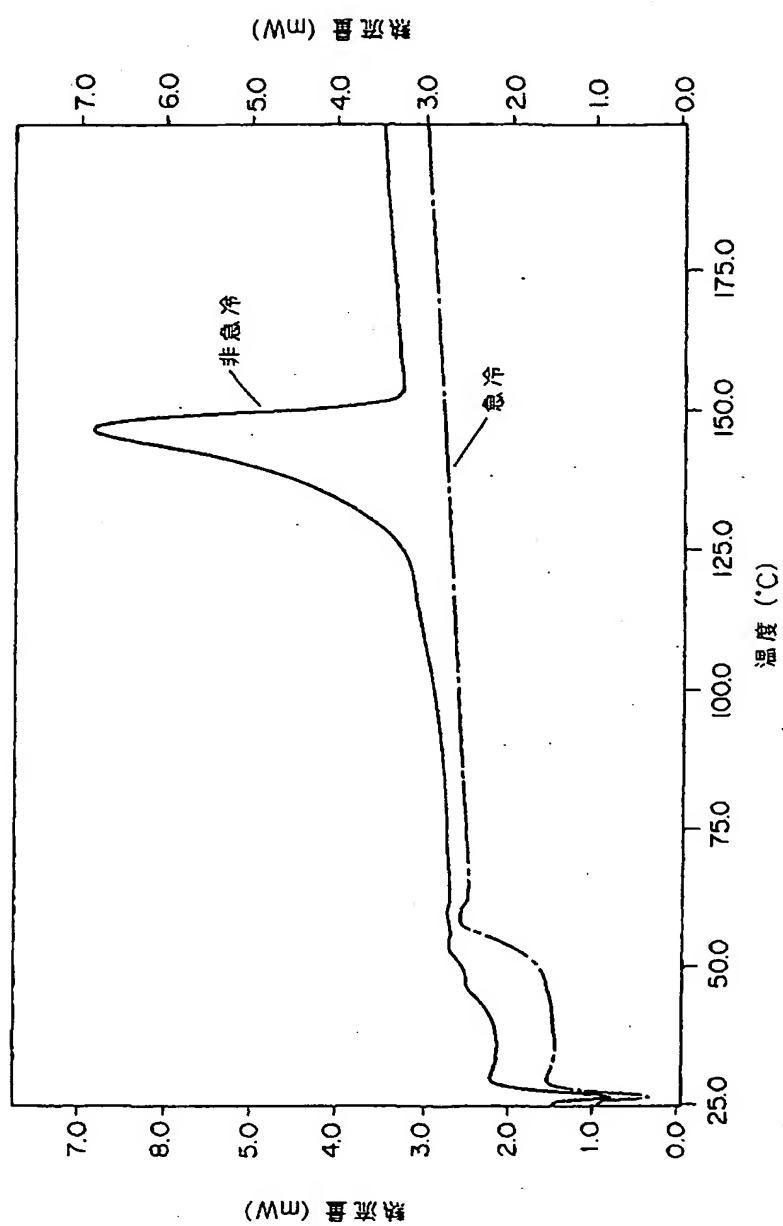
第1図のアニールした共重合体のDSC

【第 8 図】



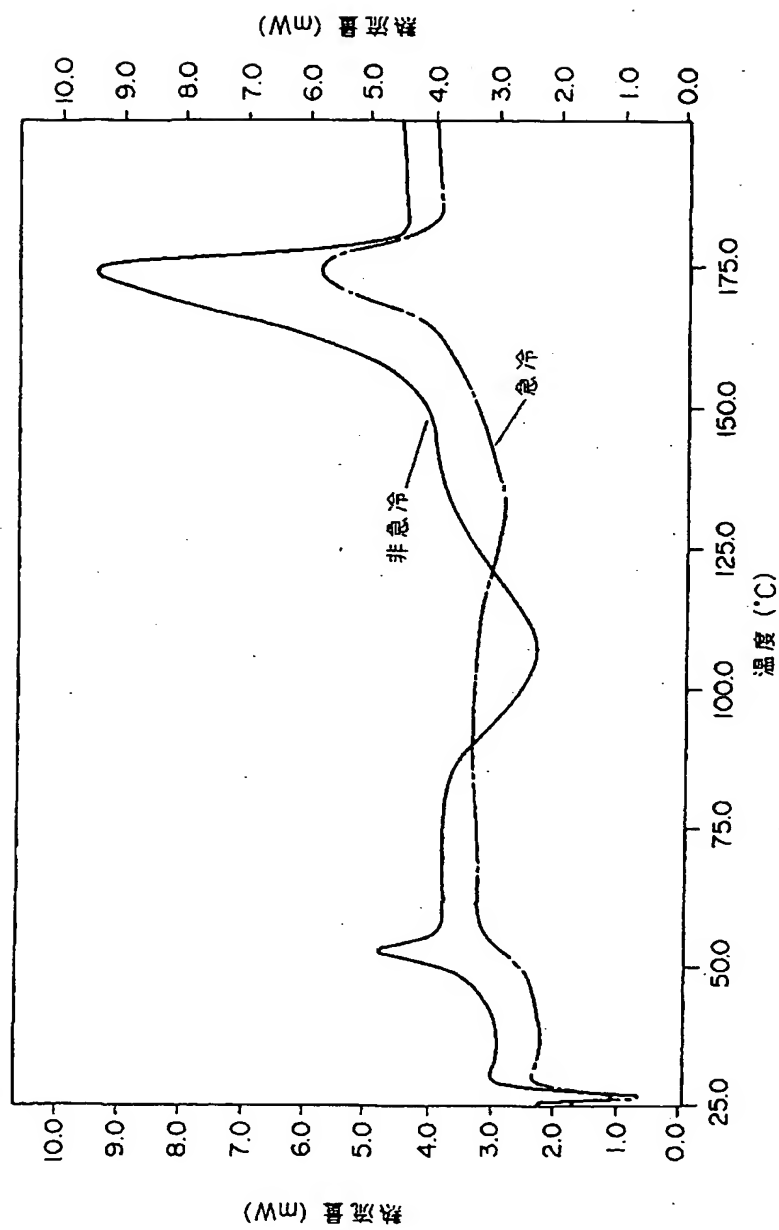
5%の乳糖カルシウムと混合した90/10、  
L-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体のDSC

【第10図】



実施例8からの材料

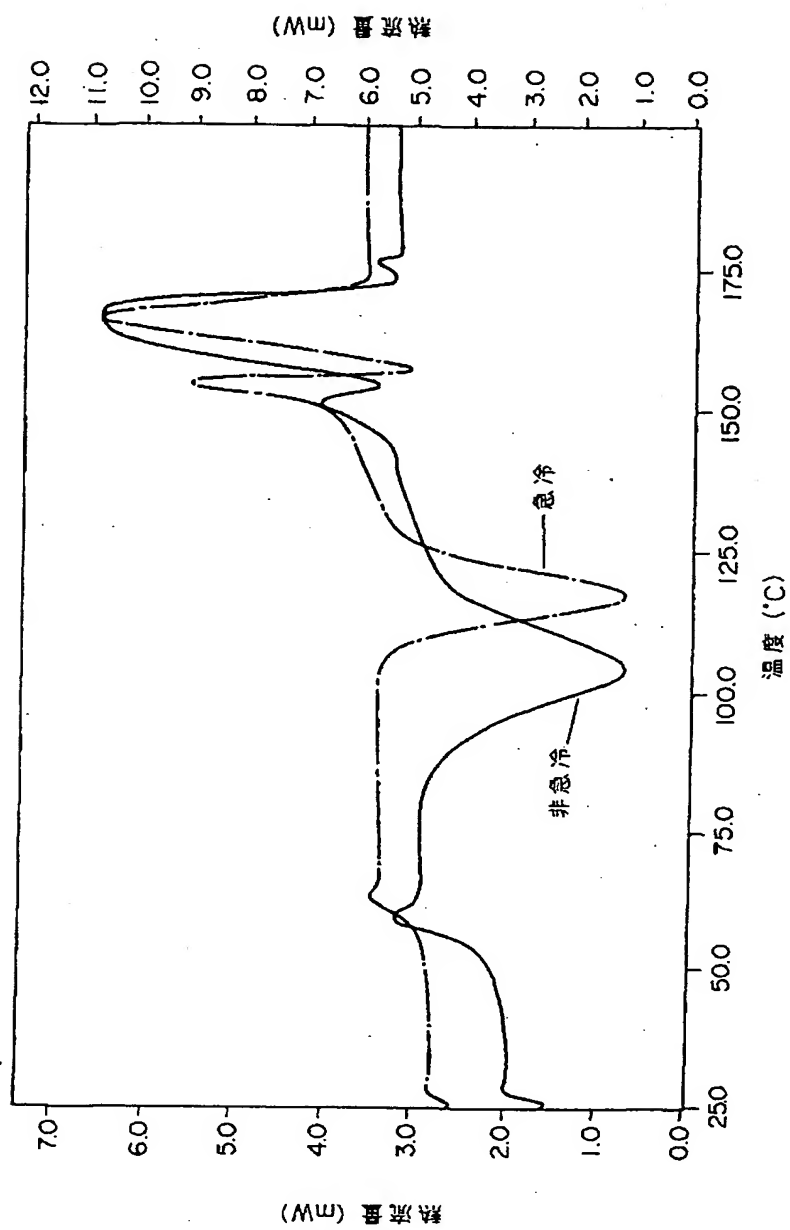
【第11図】



100%L-ラクチドの単独重合体

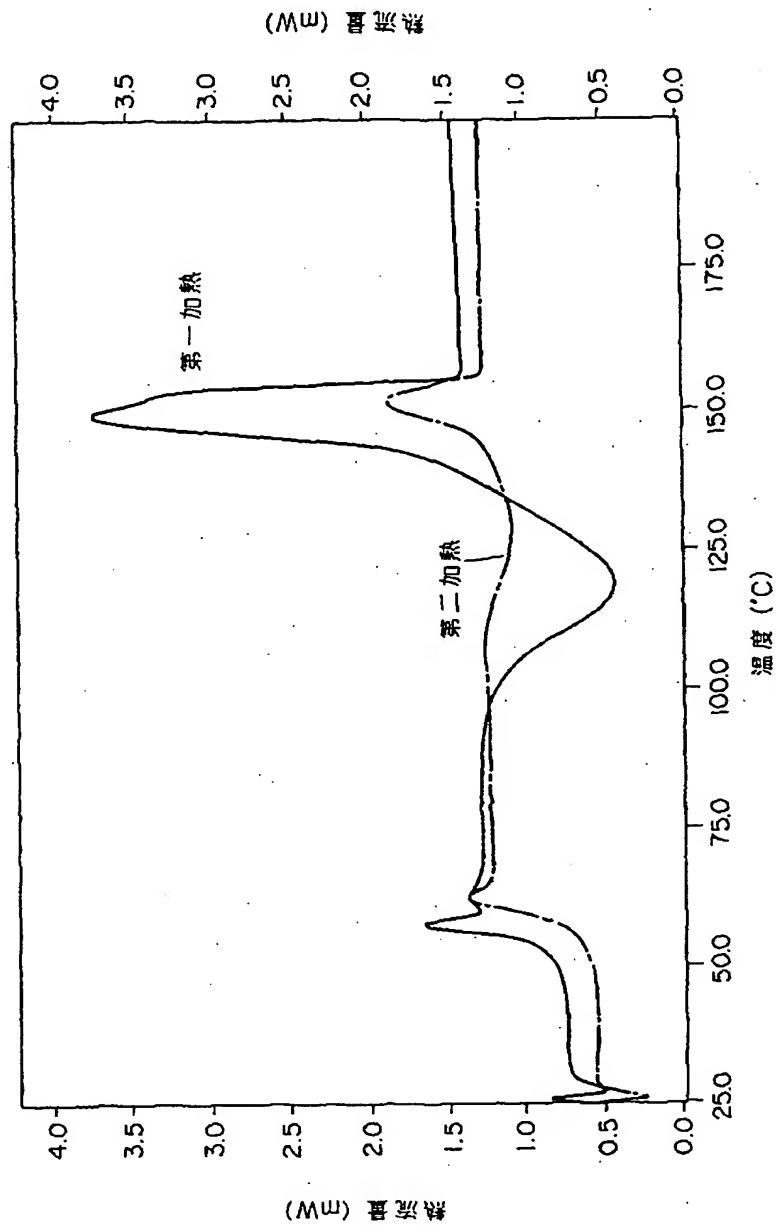


【第12図】



共重合体と単独重合体との混合物

【第13図】



5%のポリイソブレンを混合した90/10、  
L-ラクチド/D,L-ラクチド共重合体のDSC

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 27/06

31/04

33/06

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 8 L 27/06

31/04

33/06

技術表示箇所

D

(31) 優先権主張番号 3 1 7, 3 9 1

(32) 優先日 1989年3月1日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(56) 参考文献 特開 平2-500593 (J P, A)